PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1917. Redaktionsschluß für No. 17 am 10. August 1917. 18. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

O. Grotrian, Notizen über eine Größentäuschung und über einige scheinbare Bewegungen. S. 369.

A. Imhof, Über das Wesen der Tribolumineszenz. S. 374.

C. Dorno, Erfahrungen mit photoelektrischen Zellen. S. 381.

K. F. Herzfeld, Weitere Bemerkungen zur Statistik des Bohrschen Modells. S. 389.

Besprechungen:

W. Jacobsthal, Mondphasen, Osterrechnung und Ewiger Kalender. S. 391.

O. Stolz u. J. A. Gmeiner, Theoretische Arithmetik. S. 392.

A. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik. S. 392.

Personalien. S. 392.

Angebote. S. 392.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Notizen über eine Größentäuschung und über einige scheinbare Bewegungen.

Von O. Grotrian.

I. Größentäuschung.

Man zeichne wie in Fig. 1 zwei Kreise mit genau gleichem Durchmesser. Vom Umfange des linken Kreises aus mögen radiale Gerade nach dem Innern der Kreisfläche gezogen werden. Zweckmäßig führt man dieselben nicht bis zum Mittelpunkte und versieht ihre inneren Enden mit nach innen gerichteten Pfeilspitzen. Der

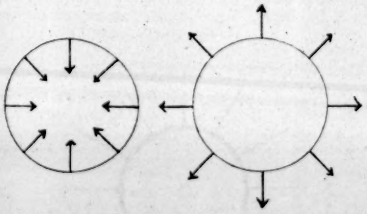


Fig. 1.

betreffende Kreis mag als „Radkreis" bezeichnet werden.

Der Kreis rechts werde als „Sternkreis" vom Umfange aus mit radial nach außen verlaufenden Geraden versehen, die in Pfeilspitzen enden.

Betrachtet man aufmerksam, jedoch unbefangen, mit einem Auge oder mit beiden die Kreise, dann erscheint dem Beschauer der Sternkreis größer als der Radkreis.

Die sich so zeigende Größentäuschung tritt noch deutlicher hervor, wenn man den Radkreis mit mehreren Sternkreisen (oder auch umgekehrt) umgibt. Fig. 2 zeigt dementsprechend einen von 4 Sternkreisen umgebenen Radkreis.

Bezeichnet d_0 den Durchmesser des Sternkreises, d_1 denjenigen des Radkreises, dann ist

$$d_0 = d_1,$$

dagegen scheinbar

$$d_0 > d_1.$$

Läßt man bei unverändertem Sternkreis den Durchmesser d_1 in kleinen Intervallen auf d_2, $d_3, \ldots d_n, \ldots$ anwachsen, dann ist es möglich, einen Wert d_n zu finden, für welchen scheinbar

$$d_0 = d_n,$$

dabei in Wirklichkeit $d_0 < d_n$ ist.

Die Differenz der wahren Werte $d_n - d_0$ stellt dann die scheinbare Verkleinerung dar, welche der Radkreis gegenüber dem gleich großen Sternkreise erfährt, oder v. v. die Vergrößerung des Sternkreises gegenüber dem Radkreise.

Mittels zahlreicher Zeichnungen hat der Verfasser versucht, die Verkleinerung $d_n - d_0$ zahlenmäßig zu bestimmen für verschieden große Werte von d_0. Die erhaltenen Ergebnisse sind zu unsicher, um hier mitgeteilt zu werden. Es scheint jedoch, daß die Verkleinerung $d_n - d_0$ bei nicht zu großem Gesichtsfelde der Zeichnung im ganzen mit wachsendem d_0 zunimmt.

Die Erscheinung, welche Fig. 1 und 2 erkennen läßt, kann im wesentlichen nicht als eine solche der Irradiation aufgefaßt werden. Denn letztere tritt dort auf, wo in der Zeichnung weiße und schwarze Flächen aneinander grenzen. Für eine scheinbare Vergrößerung oder Verkleinerung der Kreise gegeneinander könnten daher nur diejenigen Punkte in Betracht kommen, in denen die äußeren radialen Linien die Peripherie des Sternkreises, die inneren diejenige des Radkreises treffen.

Gegen eine derartige Annahme spricht aber folgender Umstand. Läßt man die Treffpunkte zwischen den radialen Geraden und der Peripherie einfach fort, so zeigt sich trotzdem ein scheinbarer Größenunterschied. Fig. 3 läßt das erkennen. Die radialen Geraden sind hier bei beiden Kreisen nicht bis zur Peripherie geführt, sondern enden in einem gewissen Ab-

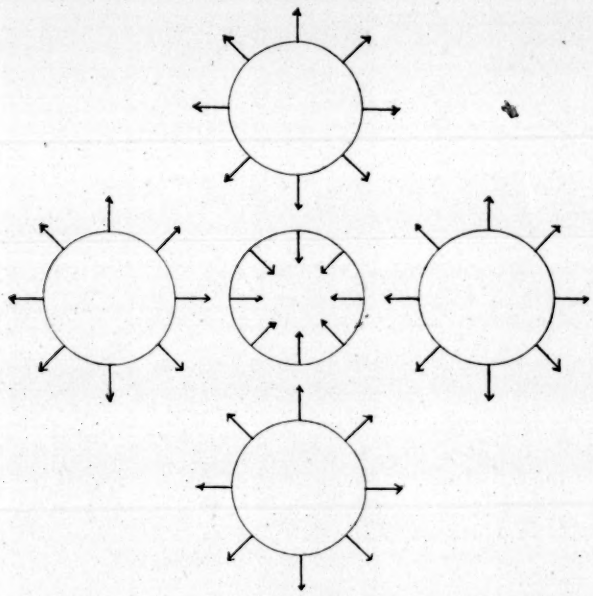


Fig. 2.

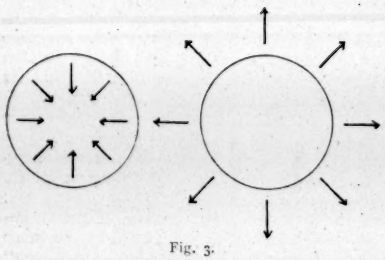


Fig. 3.

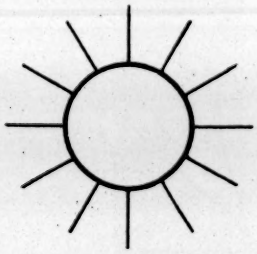


Fig. 4.

stande von derselben. Der scheinbare Größenunterschied bleibt aber wie in Fig. 1 und 2 bestehen.

Verf. betrachtet den scheinbaren Größenunterschied der Kreise in Fig. 1, 2 und 3 als hervorgerufen dadurch, daß die äußeren und inneren radialen Geraden die Augenbewegungen verschieden beeinflussen, die dann wieder auf die Größenschätzung einwirken.

II. Scheinbare Bewegungen, namentlich Drehungen.

Bekannt ist die scheinbare Drehung, welche bei einem Kreise auftritt, der mit nach außen gerichteten radialen Geraden versehen ist, (siehe Fig. 4). Das so schematisch dargestellte Zahnrad zeigt eine scheinbare Drehung, wenn man die Zeichenfläche in ihrer eigenen Ebene so bewegt, daß jedes Linienelement mit sich selbst parallel bleibt, also alle Punkte der Zeichnung gleich große Kreise beschreiben. Erfolgt die wirkliche Bewegung des Papiers rechts herum, d. h. im Sinne des Uhrzeigers, dann scheint das Zahnrad links herum zu rotieren. Bei mecha-

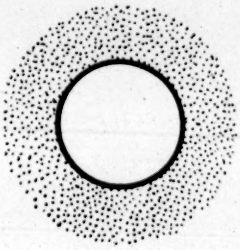


Fig. 5.

nischer Linksdrehung hat die scheinbare Drehung den Sinn rechts herum.

Eine gleichartige scheinbare Rotation läßt Fig. 5 deutlich erkennen. Den Kreis umgibt ein Ring, dessen Fläche punktiert ist. Letztere rotiert scheinbar links herum, wenn die Zeichenebene rechts herum gedreht wird, und umgekehrt.

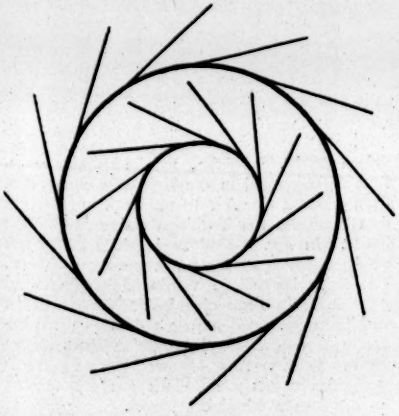


Fig. 7.

S. P. Thompson[1]) hat die Erscheinung der Fig. 4 in sehr wirkungsvoller Weise verstärkt dadurch, daß er das Zahnrad noch mit sechs Scheiben umgeben hat, die aus schmalen weißen und schwarzen Kreisringen zusammengesetzt sind. Die Scheiben zeigen bei dem Versuch eine Drehung entgegengesetzt der des inneren Zahnrades.

Versieht man den Kreis statt mit radialen Ausläufern mit solchen, die genähert oder genau tangential verlaufen, siehe Fig. 6, dann entsteht eine Zeichnung, die einem Sperrzahnrade entspricht. In Fig. 6 sind zwei solche Räder mit entgegengesetzt gestellten Zähnen verzeichnet. Das Rad links möge als Linkssperrad bezeichnet

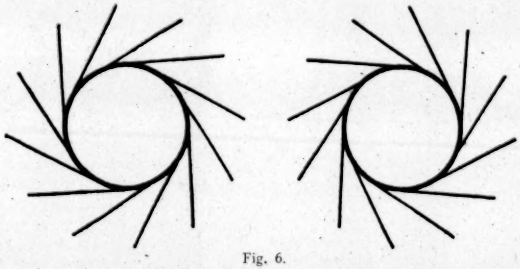


Fig. 6.

werden, da eine eingreifende Sperrklinke eine Drehung nur links herum zuläßt. Aus gleichem Grunde werde das Rad rechts als Rechtssperrrad bezeichnet.

Erteilt man der Zeichnung eine linear schwingende Bewegung senkrecht zur Blickrichtung, dann zeigen beide Räder eine entgegengesetzte scheinbare Rotation. Letztere erfolgt in dem Sinne, in welchem man die Zähne vom Kreisumfange aus nach außen verfolgt, also gegen die Sperrklinke, d. h. beim Linkssperrade rechts, beim Rechtssperrade links herum.

Die Erscheinungen treten noch deutlicher zutage in den Fig. 7 und 8. In Fig. 7 ist das Rechtssperrad konzentrisch vom Linkssperrade umgeben, während in Fig. 8 um das in der Mitte der Figur gezeichnete Linkssperrad vier Rechtssperräder gruppiert sind.

Zur Erzielung möglichster Deutlichkeit der Rotation scheint es zweckmäßig zu sein, die schwingende Bewegung senkrecht zur Verbindungslinie der Augen vorzunehmen.

---

1) S. P. Thompson, Monthly Journ. of Science 1879, 7 ff.

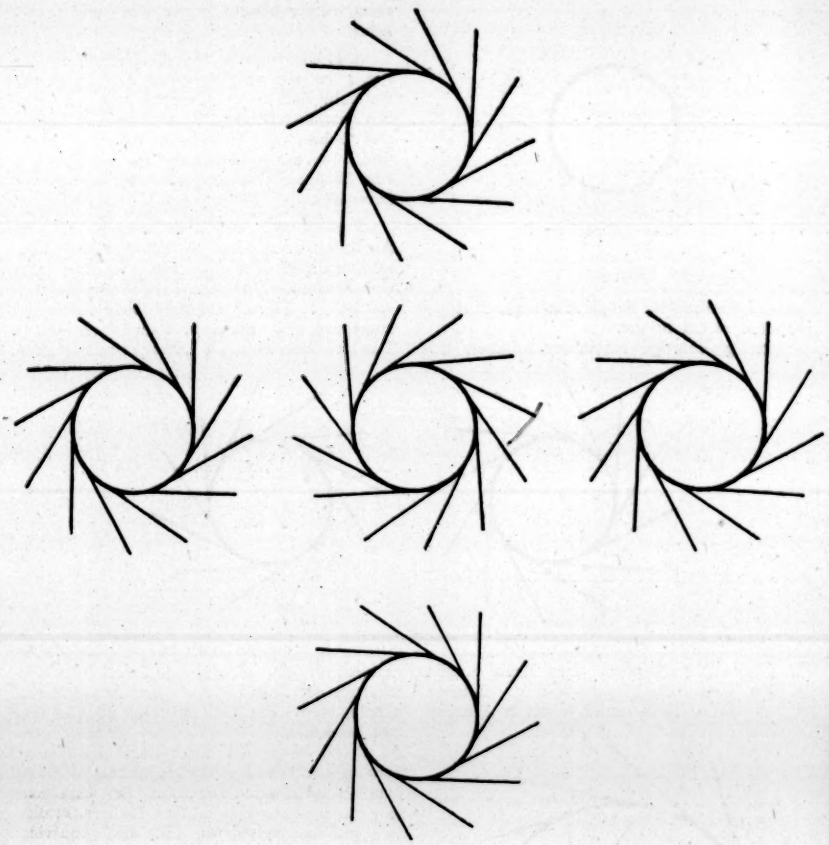


Fig. 8.

Eine der Zeichnung erteilte drehende Bewegung zeigt die Erscheinung in ähnlicher, jedoch modifizierter Weise. Bei Rechtsdrehung des Papiers ist die Linksdrehung des Rechtssperrades ausgesprochen stärker als bei oszillierender Bewegung der Zeichnung. Beim Linkssperrade ist die erscheinende Rechtsdrehung schwächer als bei schwingender Bewegung. Es ist aber bemerkenswert, daß hier der Drehsinn nicht unabänderlich fest ist. Denn aus nicht sicher erkennbaren Gründen kann derselbe dem Auge statt rechts herum, gelegentlich auch links herum gerichtet erscheinen.

Setzt man an Stelle der tangentialen geradlinigen Ausläufer solche, welche spiralartig gekrümmt tangential in die Kreislinie einmünden, dann entsteht eine Art Schaufelrad, welches mit dem Laufrade von Turbinen einige Ähnlichkeit besitzt. In Fig. 9 sind zwei solche Räder mit entgegengesetzt gestellten Schaufeln verzeichnet. Das links befindliche werde Linksschaufelrad genannt, da ein entsprechendes Turbinenrad durch von innen nach außen gegen die Schaufeln gepreßte Wassermassen in Rotation links herum geraten würde. Aus entsprechendem Grunde werde das rechts schematisch gezeichnete Rad als Rechtsschaufelrad bezeichnet.

Erteilt man nun der Zeichnung Fig. 9 eine

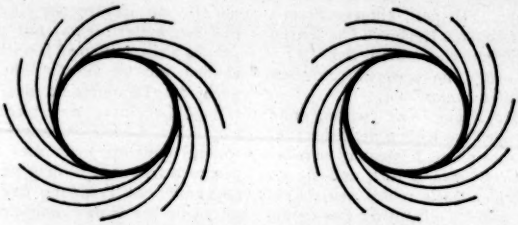


Fig. 9.

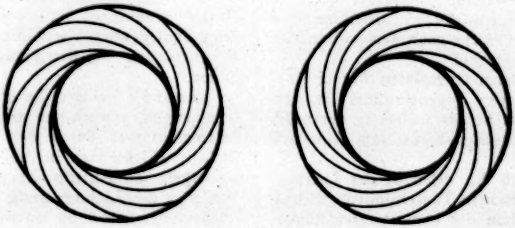
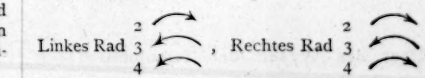


Fig. 10.

linear schwingende Bewegung, etwa senkrecht zur Verbindungslinie der Augen, dann zeigt meistens das Linksschaufelrad eine scheinbare Drehung rechts herum, während das Linksrad entgegengesetzt zu rotieren scheint. Der Sinn der scheinbaren Drehung ist also gleich demjenigen eines entsprechenden Sperrzahnrades.

Außer den genannten Drehungen können aber auch die entgegengesetzten auftreten, namentlich wenn diese durch einen besonderen Willensakt eingeleitet werden. Es können daher, wenn schon weniger leicht, bei Fig. 9 auch die folgenden Fälle 2, 3 und 4 bei schwingender Zeichenfläche eintreten:



Die Herbeiführung auch dieser Rotation wird erleichtert, wenn man wie in Fig. 10 die äußeren Enden der Schaufeln durch einen Kreis schließt.

Fig. 11 stellt zwei gestreckte Rechtecke I

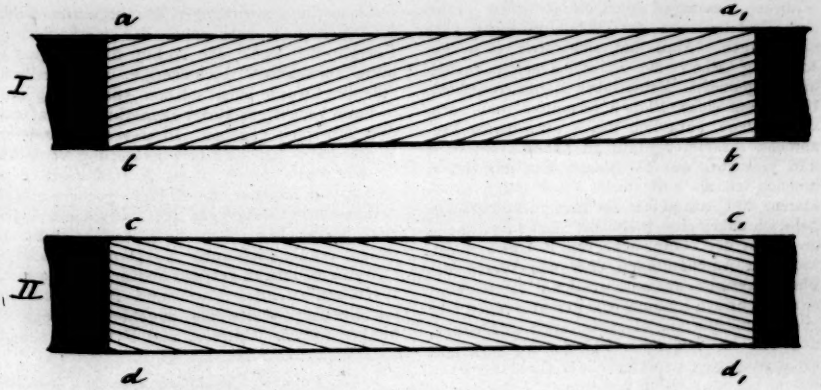


Fig. 11.

und II dar, deren Flächen entgegengesetzt schraffiert sind. Im oberen Rechteck I verlaufen die Schraffierungslinien von unten links (bb_1) nach oben rechts (aa_1), im unteren von oben links (cc_1) nach unten rechts (dd_1).

Erteilt man der Figur eine schwingende Bewegung, dann zeigen die Enden der Schraffierungslinien, eine scheinbare Bewegung parallel den horizontalen Grenzlinien derart, daß die in aa_1 eintretenden Enden nach rechts bewegt erscheinen. Für bb_1 und cc_1 scheint die Bewegung nach links, für dd_1 nach rechts gerichtet zu sein. Die scheinbare Bewegung entspricht demnach dem Sinne, in welchem die Schraffierungslinien vom Innern der Rechtecke nach den horizontalen Grenzlinien gerichtet sind.

Daß die parallelen Grenzlinien bb_1 und cc_1 ausgesprochen geneigt gegeneinander zu verlaufen scheinen, ist bereits früher in der wohlbekannten Zöllnerschen Figur zum Ausdruck gebracht.

Verf. hofft, daß die vielen in der Literatur beschriebenen optischen Täuschungen, wichtig u. a. für das Studium der komplizierten Augenbewegungen, durch die vorstehenden Mitteilungen eine nicht unbrauchbare Ergänzung erfahren.

Aachen, Juli 1917.

(Eingegangen 10. Juli 1917.)

Über das Wesen der Tribolumineszenz.

Von A. Imhof.

Einleitung.

Während die Photolumineszenz (Fluoreszenz, Phosphoreszenz mit ihren Varianten) unter einheitlichen Gesichtspunkten erklärt wurde, kann man dasselbe von der Tribolumineszenz (Tl.) nicht sagen. Man hat sich über diese Erscheinung schon die verschiedensten Vorstellungen gemacht, keine aber näher ausgebaut. Unter dem einen Namen vermutete man auch, verschiedene, äußerlich gleich aussehende Phänomene zusammengefaßt zu haben. Ich habe nun versucht, die Tl., soweit dies jetzt schon möglich ist, als einheitliche Erscheinung zu erklären. Mit Ausnahme des Erregungsvorganges habe ich dabei eine möglichst starke Anlehnung an die in der Hauptsache von P. Lenard entwickelten Anschauungen über das Wesen der Phosphoreszenz angestrebt, denn es bestehen zwischen beiden Lumineszenz-Erscheinungen sehr viele Ähnlichkeiten. Das ist auch der Grund, daß ich im folgenden viel darauf verwende, diese Analogien hervorzuheben. Sieht man von der bisher am meisten verbreiteten Ansicht, daß die Tl. ein elektrischer Entladungsvorgang sei (darüber weiter hinten) mit guten Gründen vollständig ab, so muß man ja an Elektronenvorgänge, ähnlich wie sie für die Photolumineszenz oder auch die Lumineszenz der Alkalidämpfe (das farbige Leuchten, das nicht der vom Kirchhoffschen Gesetz verlangten Temperatur entspricht) denken, wenn dies auch nirgends ausgesprochen wurde. Völlig neu ist aber die hier angenommene Trennung der Erregung von der mechanischen Einwirkung und die genauere Betrachtung des mechanischen Vorganges selbst, ferner die Deutung der temporären Tl.

Ich erachte es für zweckmäßig, zuerst an die grundlegenden Vorstellungen über den Elektronenvorgang bei der Photolumineszenz zu erinnern.

Lenard[1]) erklärt die Photolumineszenz-Erscheinungen, wie ich nur in ganz groben Zügen zusammenfasse, durch den Wiedereintritt entwichener Elektronen in die Metallatome. Der vorhergehende Austritt ist ein lichtelektrischer Vorgang; die Lichterregung ist eine Resonanzerscheinung, indem die zurückkommenden Elektronen isochrone Emissionselektronen in Schwingung versetzen. Erfolgt der Rücktritt sofort, so bezeichnen wir den Vorgang mit Fluoreszenz (Momentanbanden), sind die Elektronen von Metalloidatomen aufgenommen worden und erfolgt der Rücktritt erst nach und nach (Dauerbanden), so braucht man den Namen Phosphoreszenz. Die charakteristischen, für beide Erscheinungen nicht gleichen Abklingungsgesetze können als Hauptmerkmale angesehen werden. Eine durch Temperatursteigerung beschleunigte Phosphoreszenz nennt man Thermolumineszenz. Die Tribolumineszenz wurde bis dahin definiert als eine Lumineszenz fester Körper, die durch mechanische Einwirkungen hervorgerufen wird. Es lag deshalb sehr nahe, der mechanischen Energie die Rolle der vorhin als Erregungsmittel erwähnten Lichtenergie zuzuschreiben. Allerdings wurde einer solchen Anschauung nur in Form beiläufiger kurzer Bemerkungen da und dort Ausdruck gegeben. In wesentlich anderer Weise habe ich hier eine Erklärung versucht.

Ich werde zuerst meine Auffassungen darstellen und nachher die zu Hilfe gezogenen experimentellen Grundlagen zur kritischen Erörterung heranziehen. Um die Übersicht nicht zu stören, erwähne ich unter A—D meine wichtigsten Anschauungen gesperrt gedruckt in knapper, zusammenfassender Form und lasse dann in ausführlicher Weise die zugehörigen Begründungen folgen. Unter E und F werden einige

1) P. Lenard, Über Lichtemission und deren Erregung. Heidelberg 1909.

Analogien mit der Phosphoreszenz berührt und einige Erscheinungen der Tl. so erörtert, wie es die dargelegten Vorstellungen gebieten.

A) Mechanische Einwirkungen.

1. Die mechanische Einwirkung hat mit der Erregung in den Zustand erhöhter Energie nichts zu tun, sondern sie wirkt nur als Auslösung.

2. Die Art der mechanischen Einwirkung, die ein Impuls durch Schlag, ein Druck (Zug oder andere Belastung) oder Reibung sein kann, ferner die Folge der mechanischen Einwirkung, die man bezeichnet mit Erwärmung, Erzeugung elektrischer Polarität, Formänderung, ist nicht wesentlich. Notwendig aber ist das Auftreten eines Bruches, und dieses dann hinreichend, wenn der Bruch disruptiv erfolgt, nicht hinreichend, wenn er langsam, kontinuierlich erfolgt.

3. Damit ein Bruch entstehen kann, mußten vorher starke elastische Spannungen auftreten. Lassen die elastischen Spannungen plötzlich vollständig nach, wie im Moment des disruptiven Bruches, so treten Erschütterungen, offenbar Schwingungen, auf. Diese werden in den meisten Fällen Amplituden besitzen, welche Wärmeschwingungen einer hohen Temperatur entsprechen. Die starke innere Reibung bewirkt eine schnelle Dämpfung.

4. Die Erschütterungen sind zum größten Teil an die Bruchflächen konzentriert; zu einem kleinen Teil scheinen sie manchmal als gedämpfte Stoßwellen etwas weiter zu verlaufen.

5. Die tribolumineszente Substanz kann nicht plastisch sein aus zwei Gründen: Plötzliches Brechen ist in einem plastischen Medium nicht denkbar. Schwingungen können nur in einem elastischen, nie in einem plastischen Medium auftreten. Vorzugsweise in Betracht kommen also die Kristalle.

Die gewöhnliche Auslösungsoperation, die Zertrümmerung der Substanz durch Schlag oder momentanes Zerdrücken, verunmöglicht eine Beobachtung des dabei stattfindenden, mechanischen Vorganges. Auch ist der Name „Reibungsleuchten" falsch, denn das Reiben an und für sich bewirkt, wie ich mich experimentell überzeugte, nie eine Tl. im wahren Sinne, sondern höchstens eine Lumineszenz durch Erwärmung oder eine elektrische Funkenentladung. Die eigentliche Tl. folgt unbedingt nur einem Bruche (ganz zweckmäßig ist daher der alte, von P. Heinrich gebrauchte Name „Trennungslicht"). Ich habe zum Studium dieser Vorgänge eine Zertrümmerung durch äußerst langsamen Bruch gewählt, und dabei gesehen, daß auf diese Weise vieles interessanter zutage tritt. Bei einer größern Zahl von Substanzen habe ich beobachtet, daß sie auch tl.[1]), wenn die Dauer der Zerquetschung eine beliebig lange ist. In sehr deutlicher und schöner Weise kann das Experiment mit großkristallisiertem Zucker („Kandiszucker") durchgeführt werden. Ich habe ordentlich große Kristalle in einen Schraubstock eingespannt und so langsam zugedreht, daß ein Spindelumgang mehrere Minuten erforderte. Im allgemeinen ist nichts sichtbar; von Zeit zu Zeit aber hört man ein leises Knacken (allemal, wenn ein Bruch entsteht) und unverzüglich darauf, scheinbar gleichzeitig, ist der Kristall von starkem, grünlichem Licht erfüllt, doch stets nur während eines Augenblicks. Ähnlich verhält es sich mit Natriumtetraborat, Steinsalz, Bergkristall, manchen Gläsern usw. Ich habe mich überzeugt, daß nie Licht ohne Bruch auftrat. Bei großen Spaltungen ist es nicht möglich, zu sagen, ob das Licht aus dem ganzen Kristallinnern komme oder nur von den nächsten Umgebungen der Bruchflächen. Bei weniger großen Sprüngen aber kann man manchmal an der Lichtlinie sehen, wo das Reißen beginnt und wo es endet. Eine gewisse kleine Ausbreitung besitzt aber die leuchtende Partie sicher, denn auch die Lichtlinien sind sehr verschwommen, und wenn man an die Lichterscheinungen der Tl. gewöhnt ist, so kann man diese sehr leicht, z. B. vom bloßen Glühen durch einen Schlag (Feuerstein), unterscheiden durch die viel größere Unbestimmtheit in den Lichtumrissen. Manchmal scheint auch die leuchtende Stelle vom Spalt aus mit großer Schnelligkeit zu wandern unter starker Abnahme der Intensität. M. Trautz erwähnt eine Beobachtung an frischen As_2O_3, wo „Funken" radial bis in die Mitte des Kristalles huschten, und die Risse entsprechend verliefen. Er ritzte die Kristalle mit einem Glasfaden. Ich erinnere an seine oftmalige Bemerkung, daß die Kristalllumineszenz immer von Knacken begleitet sei. Ein Zerschneiden mit sehr schmalem Messer ruft nach meinen Beobachtungen nur sehr wenig Licht hervor.

Bei Zucker, der aus zusammenhaftenden, feinen Kriställchen besteht, sah ich, obwohl er beim Zerschlagen stark tl., auf diese Weise nie Licht, einesteils, weil die einzelnen ihn aufbauenden Kriställchen nicht zerdrückt, sondern abgeschoben werden, andernteils, weil hier infolge

1) Abkürzung für „tribolumineszierend oder tribolumineszieren".

der kleinen Einzelkristalle pro Zeiteinheit sehr wenig Licht produziert wird und dieses dann die trübe umhüllende Schicht kaum durchdringt. Ganz allgemein ist bei diesem langsamen Zerdrücken nur eine gute Tl. sichtbar, wenn die Körper durchsichtig sind. Erfolgt ein Bruch von Zeit zu Zeit durch den ganzen Körper (bei den einen Substanzen meist der Fall, bei einer größern Zahl weniger), dann ist die Tl. eine sehr helle. Entstehen zu gleicher Zeit aber nur kleinere Sprünge, so ist das Leuchten ein schwaches und umso schwächer, je langsamer die Zertrümmerung erfolgt. Beispiele hierfür sind: Willemit, Flußspat, Urannitrat (krist.) usw. Hierher gehörende Substanzen, welche schon bei Momentan-Zertrümmerung nur schwach tl., tun dies bei langsamer Zertrümmerung scheinbar gar nicht (zu beachten bei Prüfung einer Substanz auf Tl., man wählt dazu zweckmäßig den Schlag möglicher Brisanz).

Zusammenfassend dargestellt ist also der mechanische Auslösevorgang folgender: Die Substanz wird durch den Schlag oder langsamen Druck elastisch deformiert. Dabei wachsen die Spannungen so lange, bis, stets ganz momentan, ein Bruch erfolgt. Durch diese außerordentlich plötzliche Entlastung geraten gewisse Partien der Substanz in heftige Erschütterungen, die freilich wegen der starken innern Reibung sehr schnell gedämpft werden. Bei nicht regulären Kristallen werden sich diese molekularen Bewegungen in verschiedenen Achsenrichtungen etwas verschieden ausbilden. Zwischen Schlag und langsamem Druck besteht in der endgültigen Wirkung nur der Unterschied, daß bei ersterem die Deformationen etwas konzentrierter auftreten.

B) Erregung.

1. Um den Anschluß an die für die Photolumineszenz herrschenden Anschauungen zu finden, muß die Erregung in einem Entweichen von Elektronen aus den Metallatomen bestehen. Dieses Entweichen ist kein Photoeffekt, aber auch nicht das Resultat der mechanischen Einwirkung.

2. Der Elektronenaustritt erfolgt schon im flüssigen Zustand der Substanz oder wahrscheinlicher während der Kristallbildung.

Dieser Punkt wurde bisher am wenigsten experimentell untersucht. Indem ich einige Substanzen unter völligem Lichtabschluß kristallisieren ließ und hernach eine ungeschwächte Tl. feststellte, ist bewiesen, daß ein lichtelektrischer Effekt nicht vorliegt.

Die Tatsache der Kristallolumineszenz, die bekanntlich als identisch mit einer Tl. erkannt wurde, zeigt, daß die Substanz schon unverzüglich nach der Bildung des Kristalles, allgemeiner nach dem Übergang in die feste Formart, den erregten Zustand angenommen hat.

Daß wir wirklich einen der „photoelektrischen Induktion" ähnlichen Effekt durch das Mittel der Auflösung und Auskristallisation annehmen können, zeigt ein altes Experiment von Pearseal, das von Ed. Becquerel wiederholt worden ist. Flußspat, dessen Thermolumineszenz durch genügend hohe und lange Erwärmung völlig abgeklungen war, wurde in Salzsäure aufgelöst. Aus der Lösung schieden Flußspatkristalle aus, welche wieder schwach phosphoreszierten. Es ist zwar nicht erwähnt, daß für Lichtabschluß gesorgt wurde, aber da Becquerel den Einfluß auch des schwachen Lichtes kannte, ist anzunehmen, daß er entsprechende Maßregeln getroffen hat. Untersuchungen über diesen Vorgang sollen noch ausgeführt werden.

C) Aufspeicherung.

Die entwichenen Elektronen haften stark in Metalloidatomen, welche die Ausgangsatome umgeben. Erforderlich ist eine äußerst heftige Erschütterungswirkung, um deren Entziehung durch das Metallatom zu veranlassen.

Wir haben in dieser Hinsicht bekanntlich zwei Gruppen von Substanzen zu unterscheiden:

temporär tribolumineszierende,
permanent tribolumineszierende,

wobei freilich eine ganz scharfe Grenze zwischen beiden kaum zu ziehen ist.

Die temporär tl. Substanzen verlieren die Fähigkeit zur Tl. nach einiger Zeit ganz oder teilweise (je nach der Substanz beträgt die halbe Abklingungszeit wenige Stunden bis zu Jahren). Unverzüglich nach der Kristallbildung ist die Emission am stärksten und nimmt dann ab nach einer noch unbekannten Funktion der Zeit. (Augenscheinlich mit etwa exponentialem Charakter.) Diese vielfach nachgewiesene Tatsache war mir der zwingendste Grund für die zeitliche Trennung von Triboluminesenzerregung und -auslösung durch mechanische Einwirkung. Er ist aber nur dann stichhaltig, wenn die abgeklungene Substanz physikalisch und chemisch in jeder Hinsicht identisch ist mit der frisch erregten Substanz, mit Ausnahme natürlich derjenigen physikalischen Veränderung, welche erregten und unerregten Zustand unterscheidet. Eingehende Untersuchungen, namentlich von M. Trautz[1]), zeigen, daß dem so ist. Inaktivierte, temporär tl. gewesene Kristalle in

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 36, 1905.

völlig unverletztem (wie die optische Prüfung im polarisierten Licht ergibt), nicht oder nur von wenigen Ritzen durchzogenem Zustand leuchten durchaus nicht, wenn noch so heftig zerdrückt. (As_2O_3; $NaBrO_3$; Saccharin.) Auch ist sicher erwiesen, daß nicht kristalline Umwandlungen, z. B. in polymorphe Zustände, stattfinden.

Ein weiteres, sehr wichtiges Argument für die Wahrscheinlichkeit der dargelegten Anschauungen besteht in folgendem: Der erregte Zustand bleibt bei höherer Temperatur (z. B. 100°) weniger lang erhalten, als bei tieferer Temperatur. Das ist auch eine experimentell mehrfach bewiesene Tatsache.

Eine größere Zahl von Substanzen bewahrt den erregten Zustand sehr lange. Bei vielen hat man Grund, anzunehmen, daß dieser Zustand bei gewöhnlicher Temperatur nahezu stabil sei, gibt es doch tl. Mineralien hohen Alters. Bei genügend starker Erhitzung muß nach unseren Anschauungen eine Inaktivierung stattfinden. P. Heinrich erwähnt tatsächlich, daß gewissen Kristallen durch heftiges Glühen jede Fähigkeit zur Tl. genommen werde. Solche Versuche müssen freilich mit genügenden Vorsichtsmaßregeln wiederholt werden, da man sich bestimmt zu überzeugen hat, daß weder physikalische Strukturänderungen, noch chemische Wandlungen oder Verluste an eventuellen organischen Verunreinigungen ein Resultat vortäuschen. Wir wissen noch wenig über diese wirksame untere Temperaturgrenze, können aber sagen, daß sie für verschiedene Substanzen sehr verschieden hoch ist; ferner, daß sie bei vielen über 1200°, bei andern sogar über 1800° liegt. Denn es gibt heftig tl. Massen, die zum Zweck ihrer Darstellung bei 1100° geglüht werden mußten und andere, welche aus einem Schmelzfluß von 1600° (Quarz) erstarrten.

Wenn wir diese Temperatureinflüsse betrachten, so bemerken wir die weitgehende Analogie mit der Thermolumineszenz, und auch hier gibt es Substanzen mit temporär und solche mit permanent aktivem Zustande. Die größere Permanenz der Tl. gegenüber der Thermolumineszenz kann in deutlicher Weise gezeigt werden durch folgendes Experiment: Erhitzt man Flußspat solange, bis eine Thermolumineszenz abgeklungen ist, so besteht die Tl. noch praktisch ungeschwächt.[1])

D) Auslösung und Lichtemission.

1. Von einer Auslösung kann man sprechen, weil der erregte Zustand ein solcher höherer innerer Energie ist.

2. Wärmeschwingungen wirken unter Umständen auslösend, d. h. sie bewirken einen Rücktritt der entwichenen und aufgespeicherten Elektronen zu den Metallatomen.

3. Die wirksamste und plötzliche Auslösung geschieht durch die elastischen Brucherschütterungen; sie verursacht die Tribolumineszenz. Die Erregung der elektromagnetischen Wellen ist dieselbe wie bei der Photolumineszenz.

Bei temporär tl. Substanzen muß eine Emission fortdauernd, natürlich genau betrachtet, in diskontinuierlicher Weise stattfinden bis zur Rückwandlung in den unerregten Zustand. Allerdings ist die Intensität sehr weit unter dem Schwellenwert für die Reizempfindung.

Daß tatsächlich eine langsame Auslösung durch Wärmebewegung stattfindet, ist vorhin erwähnt worden. Die plötzliche Auslösung erfolgt durch die Bruchschwingungen in einer Weise, wie sie unter A näher erörtert wurde. Gewöhnlich erfolgt die Herbeiführung von Brüchen durch Schlag. (Dazu gehört auch das Schütteln in Glasgefäßen.) Dieser unterscheidet sich von der langsam wirkenden Pressung in der endgültigen Wirkung nur einerseits durch die zeitliche, anderseits auch durch eine etwas größere örtliche Konzentration. Manchmal bewirkt auch ein Zerspringen durch Erwärmung die Auslösung. Die Wirkung der Reibung muß aufgefaßt werden als ein Abreißen kleiner Teilchen.

E) Analogien mit der Phosphoreszenz und Erklärung einiger Tribolumineszenz-Erscheinungen.

Die tribolumineszierenden Substanzen: Wir können wie bei der Phosphoreszenz auch hier sagen, daß es insbesondere nicht reine Substanzen sind, welche tl., sondern feste Lösungen, oder vielleicht in manchen Fällen feste „Kolloidlösungen" (nach L. Vanino). Wo einheitliche Substanzen tl., sind es auch die Metallatome (bzw. organische Atomgruppen), welche für die Lumineszenz wirksam sind. Diese Anschauungen sind denen der Phosphoreszenz völlig gleich und berechtigen daher die Rückführung auf die Vorstellungen, die man sich über die Phosphoreszenz macht. Ich will, um das noch mehr hervorzuheben, auf einige weitere Analogien zwischen Tl. und Phosphoreszenz hinweisen.

A. Karl hat nachgewiesen, daß es in den von ihm betrachteten Beispielen nicht die reinen Substanzen, sondern feste Lösungen waren, welche tl. Einzelne Fälle, wo ganz reine Substanzen nicht tl., wurden auch von anderen Forschern erwähnt. Dann aber kennen wir ab-

1) A. Imhof, diese Zeitschr. 18, 78—91, 1917.

sichtlich als feste Lösungen dargestellte Substanzen, welche oft mit einer Intensität ganz anderer Größenordnung tl., als man es bei den käuflichen einfachen Salzen gewohnt ist. Sie haben eine ähnliche, oft gleiche Zusammensetzung, wie die sogen. Phosphoren: ein Erdalkali- oder Zinksulfid, enthaltend sehr geringe Mengen gewisser Metalle (als Sulfid) und einen schmelzbaren Zusatz. Notwendig ist deren Glühen bei vorgeschriebener Temperatur und während bestimmter Dauer. In Analogie zu den Phosphoren möchte ich hier den Namen Tribophosphoren gebrauchen. In der Literatur findet man darüber freilich erst ganz wenige Angaben. Bekannt als auffallend guter Tribophosphor ist das $ZnS +$ x Proz. $Mn + y$ Proz. Ca ($x > y =$ sehr klein) oder noch andern Metallzusätzen[1]). Hierher gehören ferner viele Kalkphosphore, besser die härtern Strontium- und Barium-Phosphore[2]). Eine speziell hierauf zielende Arbeit könnte zweifellos, z. B. durch die Härte steigernde Zusätze noch viel intensivere Wirkungen erzielen, als diese zufälligen, für andere Zwecke bereiteten Tribophosphoren es tun. Soweit ich aus den bisherigen Zusammensetzungen schließen kann, sind als wirksame Metalle hauptsächlich zu nennen: *Mn, Bi, Zn, Cu, Ag, Pb, Cd, Sr, Si, Ti, Ur, Ba, Zr*, also dieselben, die auch für die Phosphoreszenz wirksam sind. Stets handelt es sich um schwere Atome. Ganz geringe Veränderungen in der Art der Darstellung oder der Beimengung können manchmal die Phosphoreszenzfähigkeit sehr vermindern, ohne die Tribolumineszenz zu schwächen.

Sehr viele Mineralien tl. Wir haben es eben auch unter diesen fast immer mit festen Lösungen zu tun. Ich konnte mit großer Deutlichkeit beobachten, daß gefärbter Flußspat viel intensiver tl., als farbloser oder sehr stark gefärbter, wie er auch viel heller thermolumineszierte. Nach Wiedemann und Schmidt zeigen die durch Kathodenstrahlen gefärbten Alkalisalze auch sowohl gute Tl., wie Thermolumineszenz. Unter gewissen Gruppen von Doppelsalzen wird die Tl. fast ausnahmslos angetroffen. Das erklärt sich wohl, wenn man die Doppelsalze zum Teil als feste Lösungen des einen Salzes im andern auffaßt.

Ich habe früher gezeigt, daß die chemische Verwandtschaft unter den tl. Substanzen eine zu deutliche Rolle spielt, als daß sie hier übergangen werden kann. Nach unseren Auffassungen muß sich die Verwandtschaft in der Tl. widerspiegeln. In den Fällen, wo minimale (manchmal mit den gewöhnlichen analytischen Methoden nicht nachweisbare) Verunreinigungen vorliegen, ist zu sagen, daß eben wohl fast in allen Substanzen solche Verunreinigungen enthalten sind, daß aber das verwandte Verhalten durch das umhüllende Medium bedingt wird, indem dieses, wie aus der Phosphoreszenz bekannt ist, auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Lumineszenz eine ausschlaggebende Rolle spielt. Endlich aber hat es den Anschein, daß sehr oft das Metall des Salzes selbst die Rolle der Emissionsatome spielt, wie dies auch bei der Phosphoreszenz bekannt ist (z. B. bei ZnS). Dafür sprechen folgende Umstände: Als gute Beimengungen zu den Tribophosphoren eignen sich, wie schon erwähnt, insbesondere die Metalle *Mn, Bi, Zn, Cu, Ag, Pb, Ca* usw., nach H. Grüne aber nicht die Metalle *Fe, Ni, Co* und *Cr*. Dies ist auffallend, weil ich bemerkte, daß es besonders die chromsauren Salze sind, von welchen fast keine tl., und auch einige einfache Salzgruppen von *Fe, Co, Ni* nur in sehr geringer Zahl tl., währenddem diese Eigenschaft unter den als wirksam erwähnten Metallen häufig ist. Ferner ist ein Fall bekannt, wo wiederholtes Umkristallisieren die Tl. verstärkte (Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins), was zwar unter Umständen auch nur besagt, daß die betreffend Tl. optimale Zusammensetzung erst durch weitergehende Reinigung erhalten würde (gilt vielleicht auch für Chrom, da dieses z. B. in Aluminiumoxyd in außerordentlich geringer Menge wirksam ist). Auch zeigen sehr viele Salzkristalle eine große Unabhängigkeit von dem Grad ihrer Verunreinigung.

Die Übereinstimmung in den Substanzen, welche sowohl Tl., als auch Phosphoreszenz aufweisen, ist auffallend. Einiges darüber habe ich schon oben genannt, auf weitere Fälle möchte ich aufmerksam machen: Sehr viele Doppelsulfate weisen sowohl Tl., wie auch Thermolumineszenz auf. Dasselbe gilt von den meisten Gläsern. Eine Reihe von Phosphoren, z. B. aus Muschelschalen, welche in der alten Forschung eine große Rolle spielten, tribolumineszieren, und auf die heftige Tl. der typischen neueren Phosphore ist oben hingewiesen worden. Diejenigen organischen Substanzgruppen, welche wegen ihrer schönen Photolumineszenzerscheinungen bekannt sind, fallen meist auch auf durch ihre starke Tl. Von 29 untersuchten Chininsalzen (meist von Tschugaeff) tl. z. B. deren 26.

Substanzen, wie Kreide und ähnliche Kalksteine, dann Paraffine und physikalisch ähnliche Produkte, weisen zum großen Teil irgendwelche Photolumineszenzerscheinungen auf. Daß sie nicht tl., ist nun sehr begreiflich, denn ihre weiche,

1) A. Karl, Über die Tl. von zinkhaltigen Substanzen, C. r. de l'Acad. des sciences **144**, 841—43.
2) Emilie Zumbusch, Über Luminophore, Diss. 1911.

zum Teil auch pulverig feinkörnige Struktur läßt keine so brisanten Bruchbildungen zu, um Erschütterungen auch nur angenähert der notwendigen Größe zu verursachen, und auch ihre Elastizität ist zu minimal. Das gilt überhaupt von den meisten amorphen Substanzen.

Die Komplikationen bei den Tribolumineszenzfarben werden nun zum großen Teil verständlich. Die wenigen bekannten Spektren sind als kontinuierlich über ein gewisses Intervall verteilt angegeben worden[1]). Wir haben es also offenbar auch hier mit breiten, wenig scharf bestimmten Banden zu tun. Wir wissen, daß sich bei der Photolumineszenz die Gesamtfarben ändern bei der Veränderung der Substanztemperatur, und zwar kommen Verschiebungen gegen die violette, als auch gegen die rote Seite hin vor. In einer frühern Arbeit habe ich erwähnt, daß dies auch bei der Tl. der Fall ist[2]). Die spektrale Untersuchung ist hier außerordentlich mühsam und zeitraubend, oft auch gar nicht möglich; die Analogie mit der Photolumineszenz macht es aber auch hier äußerst wahrscheinlich, daß sich die einzelnen Bandenmaxima nur wenig verschieben, daß sie vielmehr ihre gegenseitige Intensität ändern[3]). Ich habe früher erwähnt, daß der Tribophosphor ZnS mit wenig Mn und Mg bei gewöhnlicher Temperatur orange tl., bei 490° mehr blau. In der Kälte ist offenbar die von der Phosphoreszenz bekannte gelbe Mn-Bande stark hervortretend gegenüber einer blauen Bande, die wahrscheinlich dem Mg oder Zn zuzuschreiben ist. Bei höherer Temperatur tritt die erstere immer mehr zurück gegenüber der blauen Bande, welche nie eine große Helligkeit erreicht.

Was den Verlauf der Lichtintensität in Funktion der Temperatur anbetrifft, müßte man auch jede Bande für sich betrachten (wahrscheinlich sind weniger verschiedene Banden, als bei der Phosphoreszenz) und der gerade vorhin erwähnte Fall läßt vermuten, daß wir auch hier ganz analog wie bei der Phosphoreszenz von Hitze- und Kältebanden sprechen können. Am meisten machen sich wohl die mechanischen Eigenschaften in ihrer Temperaturabhängigkeit geltend. Offenbar werden die Brucherschütterungen bei tiefer Temperatur heftiger, wenn auch weniger andauernd, weil die ganze lumineszierende Masse starrer wird. Auch wird die „Nähewirkung" eine größere. Bei einer gewissen sehr tiefen Temperatur kann dann freilich das Atomsystem so stabil werden, daß wieder eine Abnahme der Helligkeit eintritt. Meine früheren Experimente bestätigen eine solche Temperaturabhängigkeit durchaus, insbesondere die Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur.

Nachgewiesenermaßen werden die Phosphoreszenzbanden bei tieferer Temperatur schmäler und schärfer begrenzt. Ich bemerkte nun an einigen Substanzen, daß die Tl.-Farben bei tiefer Temperatur besser definiert, einheitlicher wurden. Das dürfte wohl auch in einer Kontraktion der Banden seine Erklärung finden.

F) Das Abklingen durch mehrfache Spaltung.

Die Phosphoreszenz klingt bekanntlich ab infolge von Temperaturbewegungen und wir haben weiter vorn dieselben Bewegungen als Ursache des Abklingens bei der temporären Tl. angesehen. Bei der Tl. muß aber zudem ein Abklingen nach jeder Bruchbildung stattfinden, wenn die dargestellten Anschauungen richtig sind. Da aber, wie experimentell feststeht, fast nur in der nächsten Umgebung der Bruchflächen eine deutliche Lichtemission stattfindet und zudem die Dauer der Bruchschwingungen eine sehr kleine ist, so wird die Entaktivierung durch eine Spaltung nur ganz gering sein. Man kann sich einen Überschlag bilden durch Vergleich mit der Phosphoreszenz. Eine Substanz phosphoreszierte z. B. während 10 Min. mit einer mittleren Intensität, die gleich ist der Tl.-Intensität einer andern Substanz. Nimmt man bei gleicher Helligkeit beider Substanzen gleich viele Elektronenverschiebungen an, so würden bei 0,1 sec Dauer der Bruchschwingungen in der nächsten Bruchflächenumgebung nur $^1/_{6000}$ der Elektronen zurückkehren, wie bei der 10 minutigen Phosphoreszenz. Streng genommen soll demnach bei Erzeugung einer Spaltfläche von der Größe F die Lichtintensität geringer sein, wenn das zerbrochene Substanzkorn durch mehrfaches Brechen eines größeren Korns erhalten wurde, als direkt durch Kristallisation in der endgültigen Größe. Die Schätzung weist aber schon darauf hin, daß in den meisten Fällen ein experimenteller Nachweis dieser Behauptung kaum in deutlicher Weise erbracht werden kann, da die Bruchbildungszahl eine so große sein müßte, daß die Substanz zu Staub würde. Ich habe noch nicht versucht, hierüber feinere Beobachtungen anzustellen, erwähne aber doch einiges, das bestätigend wirkt: Es ist bekannt, daß die wenigsten Substanzen in Pulverform noch tl. Ich habe früher unter der Bezeichnung „Minimalkorn" darüber Näheres

1) C. W. Waggoner, The Tribo-Lum. of Manganese-Zinc Compounds. The Physical Review **7**, 402, 1916. Bei den von W. erwähnten Beispielen stimmt das tl. Spektrum überein mit dem Röntgen-Fluoreszenzspektrum.

2) A. Imhof, loc. cit.

3) Kleine tatsächliche Verschiebungen können vorkommen durch Verstimmung der Eigenschwingungsdauern. Siehe darüber P. Lenard, loc. cit. 1909.

gesagt und erinnere hier nur daran, daß jene Körner durch Spaltung größerer Kristalle erhalten wurden. Das damals auch verwendete *ZnS* aber entstand schon als Pulver durch den Herstellungsprozeß und kam deshalb durch geringe Spaltungszahl auf die sehr minimale Korngröße. Ich habe aber beobachtet, daß von einer gewissen Feinheit an die Helligkeit bei weiterem Zerkleinern sehr schnell abnahm. Dieselbe schnelle Abnahme konstatierte ich auch, als ich auf einer Glasplatte eine Zuckerlösung so auskristallisieren ließ, daß die Dicke der Kristallschicht von einem Wert ~ 0 allmählich immer zunahm, und wenn ich nur mit einer Metallspitze über die Schicht kratzte.

Ich sah das früher als eine Bestätigung für das Vorhandensein eines Minimalkorns[1]) an, während ich jetzt eher glaube, daß eine so schnelle Helligkeitsabnahme stattfindet, wenn die Substanztiefe auf beiden Seiten der Bruchfläche nur noch so groß ist, daß sich die Brucherschütterung durch die ganze Masse in genügender Stärke fortpflanzt. Dann ist aber die Entaktivierung in kurzer Zeit weit vorgeschritten. Ein anderes Experiment, das, wie mir scheint, hier bestätigend wirkt, ist das folgende, von M. Trautz 1905[2]) beschriebene: Beim Erwärmen blättern sich die temporär tl. Cinchonin-Kristalle auf und schieben sich durcheinander infolge der Formänderung. Sind sie ganz aufgeblättert, so ist die Tl. bis auf einen verschwindenden Rest verloren. Da es sich um temporäre Tl. handelt, ist die Wirkung einer Spaltbildung natürlich relativ groß, entsprechend der gewöhnlich starken Tl. solcher Stoffe. Daher wohl dieses Resultat. Die weitere Behandlung der früher aufgeworfenen Frage, betr. das „Min.-Korn" soll hier nicht erfolgen, es sind dazu Versuche im Gange.

Damit sind nun wohl alle wichtigeren Erscheinungen der Tl. berührt worden; man könnte höchstens noch versuchen, auch die Reihe der Regeln, welche ich in der Einführung einer früheren Publikation aufgezählt habe, zu begründen. Da dies aber meist noch keine sichern Tatsachen sind, ja zum Teil sogar ziemlich fragwürdig erscheinen, unterlasse ich noch deren Erklärung. Für gewisse, mit den optischen Kristalleigenschaften zusammenhängende Regeln würde die Begründung wahrscheinlich in der damit verbundenen mechanischen Beschaffenheit zu suchen sein.

G) Ältere Anschauungen.

Einige alte, ganz kurze Erklärungsversuche können nicht mehr in Betracht fallen, weil die damaligen experimentellen Resultate zu gering waren und die ganze Auffassung der Lichterregung bekanntlich eine ganz andere war als heute. In neuerer Zeit schien man mit Vorliebe an piezoelektrische Entladungen zu glauben. Man versuchte den hierfür unangenehmen Umstand, daß nicht nur piezoelektrische Kristalle tl., zu überbrücken, indem man nach Ursachen suchte, welche trotzdem das Entstehen von Ladungen begründen würden. Abgesehen davon, daß diese Versuchschlüsse sehr fragwürdig sind (müßten sich doch oft ziemlich hohe Potentialdifferenzen bilden), ist die Angelegenheit schon dadurch abgetan, daß Funkenentladungen (bes. auch gut sichtbare) in Spaltbreiten von der Größenordnung 1 bis $^1/_{10}\,\mu$ (z. B. bei *ZnS*) nicht denkbar sind. Auch gibt es weitere Gründe.

Zusammenfassung.

Der gesamte Vorgang der Tribolumineszenz wird kurz in folgender Weise gedacht: Spätestens während des Überganges in die feste Formart (in der Regel Kristallisation) findet die Erregung der nachher tribolumineszierenden Substanz in einen Zustand A höherer Energie statt. Diese nicht lichtelektrische Erregung besteht darin, daß Metallatome oder organische Atomgruppen Elektronen entweichen lassen, welche von benachbarten Metalloid-Atomen in stabiler Weise, als dies bei der Phosphoreszenz angenommen wird, gebunden werden. In einer noch nicht genauer bekannten Funktion der Zeit kehren die Elektronen sukzessive zufolge der Wärmeschwingungen der Atome nach den Ausgangsatomen zurück, bei den einen Substanzen in ziemlich kurzer Zeit (temporäre Tribolumineszenz), bei andern nur in außerordentlich langsamer Folge. Durch mechanische Eingriffe (Brechen) werden in der Umgebung der Bruchflächen heftige Brucherschütterungen veranlaßt, welche einen plötzlichen Rücktritt vieler Elektronen zu den Ausgangsatomen bewirken. Indem diese nun Schwingungen isochroner Emissionselektronen erzwingen, wird das mit Tribolumineszenz bezeichnete Leuchten erzeugt. Die Substanz im Zustand A geht dadurch über in den energieärmeren Zustand B.

Es wurde gezeigt, daß ein Bruch für die Tribolumineszenzauslösung durchaus erforderlich ist und daß alle andern Auslösungsoperationen (die bisher nicht als auslösende betrachtet wurden), wie Reiben, Schlagen, Ritzen, plötzliche Temperaturänderung, nur deshalb eine Tribolumineszenz hervorrufen können, weil sie das Reißen der Substanz bewirken.

Zürich, den 30. Mai 1917.

(Eingegangen 19. Juni 1917.)

1) A. Imhof, loc. cit.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 31, 1905.

Erfahrungen mit photoelektrischen Zellen.

Von C. Dorno.

Unter derselben Überschrift berichtet in dieser Zeitschrift **18**, 214ff., 1917 E. Barkow über das Verhalten von Kaliumzellen, welche im Potsdamer Observatorium bzw. in der Kolberger Station zur Messung der Strahlungsintensität der Sonne verwandt sind, und über ausgedehnte Versuche, welche er mit diesen, wie zwar nicht ausdrücklich gesagt, aber nach dem Zusammenhang zu entnehmen ist, argongefüllten und je einer argongefüllten und wasserstoffgefüllten, von den Bergmann-Elektrizitätswerken hergestellten Kaliumzelle angestellt hat. Seinen sehr ungünstigen Erfahrungen die von mir am Davoser Observatorium bei ausgedehnter Anwendung der Zellenmethode auf die Bestimmung der Sonnen- und Himmelsstrahlung in verschiedenen Spektralteilen gemachten gegenüberzustellen, ist der Zweck dieses Aufsatzes. Das Resultat nehme ich voraus: Die Zellen haben sich so gut bewährt, daß ich gar nicht daran zweifle, die Zellenmethode habe im Dienste der atmosphärischen Optik eine große Zukunft[1]).

Meine Einrichtungen weichen von denen Barkows freilich nicht unbedeutend ab: Zwar messe auch ich galvanometrisch zu dem von Barkow mit Recht als sehr wesentlich bezeichneten Zukunftszweck, eine photographische Registrierung zu ermöglichen; ich wende aber (außer zwei der Messung der ultravioletten Strahlung dienenden Kadmiumzellen) zur Bestimmung der Sonnenintensität zwei empfindliche Kaliumzellen I und II mit höchstem Vakuum an, während zwei argongefüllte, empfindliche Kaliumzellen 4423 und 4424 ausschließlich der Messung der Strahlungsintensität des blauen Himmels, und zwar nur eines etwa $^3/_4{}^0$ großen Ausschnittes desselben, dienen. Den letzteren, zu welchen später noch für Spezialzwecke eine ganz besonders empfindliche, dritte argongefüllte Zelle E gekommen ist, wird eine höhere Strombelastung als etwa $3{,}5 \cdot 10^{-9}$, entsprechend einer Bestrahlung mit etwa 10 MHK, nicht zugemutet (für Sekunden ist bei der wenigst empfindlichen der drei Zellen bei Messungen in nächster Sonnennähe die zehnfache dieser Belastung hier und da ausnahmsweise gewagt). Den Vakuumzellen sind bis Mitte des Jahres 1916 Ströme bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ Amp. geboten, freilich stets nur für Sekunden; im Sommer 1916 ist nach einjährigem Turnus eine andere Einrichtung getroffen, welche das Höchstmaß auf etwa den hundertsten Teil herabdrückt. Auf diese Einrichtung wird erst bei der Veröffentlichung der Resultate eingegangen werden. In der Erkenntnis, daß die besten Resultate von spektral zerlegtem Licht zu erwarten sind, in der Voraussicht, daß die Empfindlichkeit nicht nur von argongefüllten und evakuierten Zellen, sondern von jedem einzelnen Zellenindividuum in den verschiedenen Spektralteilen eine verschiedene sein dürfte, und unter Beachtung dessen, daß die Sonnenstrahlung bei hohem und niedrigem Sonnenstande und die Himmelsstrahlung in Sonnennähe und Sonnenferne spektral verschieden sind, basierte ich meine sämtlichen untereinander zu vergleichenden Sonnen- und Himmelsmessungen auf einen möglichst gut definierten und so eng begrenzten Spektralteil, daß die kleinste der zu bestimmenden Größen gerade noch galvanometrisch gemessen werden konnte, und wählte zu diesem Zweck ein 5 mm starkes Jenenser Blauuviolglas F 3873 (bei mir Filter K_2 oder Blaufilter genannt) von der Durchlässigkeit 430 bis 390 $\mu\mu$. In diesem Spektralteil sind sämtliche Zellen geeicht, in ihm werden sie dauernd überwacht. Außer diesem Blaufilter sind noch folgende Filter dauernd bei den Messungen der Sonnenstrahlung angewandt:

ein 3 mm starkes Blauuviolglas F 3653 der Durchlässigkeit 430 bis 240 (K_1),

ein Gelbfilter F 5899 nach Voege zur Bestimmung der physiologisch wirksamen Strahlen (P),

ein Grünfilter, wie es von L. Weber in der Photometrie angewandt wird (G),

ein Netzfilter zur gleichmäßigen Abschwächung der Gesamtstrahlung bei hohen Sonnenhöhen (N),

kein Filter bei niedrigem Sonnenstande (O).

Im Sommer 1916 kam bei der erwähnten Neueinrichtung noch ein schwaches, 5 mm dickes Gelbfilter (E), F 8713 Schott hinzu, welches das äußerste Blau und das gesamte Ultraviolett vollständig fortnimmt.

Für Messungen im ultravioletten Spektralteil wurden, wie erwähnt, zwei Kadmiumzellen angewandt.

Als Meßinstrumente dienten für die Sonnenstrahlung bei Anwendung der Kaliumzellen bis zum Sommer 1916 ein „Nadir-Zeigergalvanometer" von Kadelbach und Randhagen, Empf. etwa 1 Skalenteil $= 1{,}1 \cdot 16^{-6}$ Amp., für die Sonnenstrahlung im ultravioletten Spektralteil ein Drehspul-Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun, Empf. $3{,}5 \cdot 10^{-11}$ Amp. bei 2 m Skalenabstand, für die Himmelsstrahlung dasselbe Instrument neben einem weniger empfindlichen Drehspul-Spiegelgalvanometer von

1) Die hier in den Jahren 1915—1917 gesammelten Resultate werden, so Gott will, noch im Laufe dieses Jahres veröffentlicht werden.

Hartmann & Braun[1]), Empf. $1{,}47 \cdot 10^{-9}$ Amp. bei 1 m Skalenabstand. Letzteres dient seit der im Sommer 1916 getroffenen Neueinrichtung auch der Messung der Sonnenstrahlung mit der Kaliumzelle.

Jede Zelle ist solide in eine Zellenkapsel gebettet, diese sind auswechselbar, wie Elster und Geitel es (diese Zeitschr. **16**, 407, 1915) beschrieben haben; die Einrichtung hat sich sehr gut bewährt. Die Montur entspricht im übrigen ganz der von Elster und Geitel (diese Zeitschr. **13**, 739 ff., 1912) beschriebenen; ich fügte nur einen dem Dreifuß fest aufliegenden Teilkreis hinzu, um azimutal einstellen zu können, und polsterte zur Einschränkung von Reflexen das Metallrohr R mit schwarzer Tuchpappe aus. Die Mattscheibe M aus Uviolglas wurde natürlich nur in Verbindung mit den Kaliumzellen, nicht vor den Kadmiumzellen angewandt, da der selektive Effekt bei diesen nicht berücksichtigt zu werden braucht. Zur Abschwächung diente allein das oben erwähnte Drahtnetzfilter, die Irisblende wurde nur bei Kontrollmessungen angewandt.

Nachdrücklich betonen möchte ich nun an dieser Stelle, daß die Auswahl dieses, wie sich gezeigt hat, sehr zweckmäßigen Instrumentariums auf Vorschläge der Herren Elster und Geitel hin getroffen ist, welche, nachdem ich ihnen geschrieben, daß ich der vorauszusehenden Schwierigkeiten wegen an die Einstellung des komplizierten Instrumentariums in den Dienst der Himmelsoptik nur mit ihrer Hilfe herangehen würde, mir die ersten und weitaus wichtigsten Einrichtungen zusammengestellt und bei allen späteren, teils erweiterten Zwecken, teils der Kontrolle dienenden Anschaffungen, sowie bei Zwischenfällen, an welchen es nicht gefehlt hat, mich stets aufs bereitwilligste und ausgiebigste beraten haben. Herzlichen Dank dafür den unermüdlichen Herren auch an dieser Stelle.

Der springende Punkt bei der zu treffenden Auswahl war, wie ich rückschauend erwähnen möchte, daß ich anfangs nur unempfindliche, evakuierte Zellen in die Hand bekam; bei Anwendung von empfindlichen, argongefüllten Zellen zur Messung der gewaltigen Sonnenintensitäten würde auch ich an derselben Klippe wie Herr Barkow gescheitert sein; man muß schon bedeutende Erfahrungen mit diesen empfindlichen Zellen gesammelt haben, ehe man mit ihnen gefahrlos vor so hohen Intensitäten zu operieren wagen darf. Der Vorzug der evakuierten Zelle ist 1. ihre Unempfindlichkeit, welche bei einiger Aufmerksamkeit eine Überlastung und dadurch Änderungen der Zellenempfindlichkeit, verursacht durch leuchtende Entladung, ausschließt; 2. ihre Unabhängigkeit von der Spannung, da man stets mit Sättigungsstrom arbeitet; 3. ihr großer Photostrom, welcher die Verwendung eines kompendiösen Zeigergalvanometers gestattet; 4. ihre größere Unabhängigkeit von der Temperatur, wofern den argongefüllten Zellen überhaupt ein Temperaturkoeffizient eigen ist.

Die Schaltung war die gewohnte: 2×5000 Ohm Widerstand lagen stets im Stromkreis selbst bei Anwendung der evakuierten Zellen und des Nadirinstruments, 4 Sätze zu 40 Volt Klingelfußsche Akkumulatoren nach Zehnder lieferten die beschleunigende Spannung, die Kontrollierung derselben geschah elektrostatisch mit Hilfe eines dem negativen Pol der Batterie angeschlossenen Wulfschen Elektrometers (diese genaue Kontrolle wurde gewählt mit Rücksicht auf die sehr große Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Kadmiumzelle von der Spannung). Der positive Pol der Batterie und der Zelle waren geerdet. Die Meßanordnung war folgende: Nachdem die Spannung mindestens etliche Minuten zuvor angelegt, die Ruhelage des Galvanometers abgelesen und auf Sonne eingestellt war, wurde zunächst unter dem N-Filter (bei niedrigen Sonnenhöhen unter dem O-Filter) exponiert, sodann unter jedesmaliger Abdeckung des Vorsatzrohres während des Filterwechsels der Reihe nach unter den andern Filtern und zum Schluß wieder unter dem N-Filter. Die Sonnenhöhe wurde während der Messung abgelesen und neben der genauen Zeit (wahre Sonnenzeit) notiert — der ganze Turnus dauerte 2 bis 3 Minuten, die einzelnen Expositionen währen nur Sekunden. Die Abweichungen zwischen Anfangs- und Schlußablesung unter dem N-Filter sind gering (normalerweise stets unterhalb 1 Proz) und liegen in dem zu erwartenden Sinne, daß die zweite Ablesung bei Steigen der Sonne größer, bei Sinken der Sonne kleiner ausfällt, während mittags Abweichungen kaum vorhanden sind. Dies und die Quotienten der bei den verschiedenen Filtern ermittelten Ausschlagswerte, welche einen bestimmten, von der Sonnenhöhe abhängigen Gang haben, sind gleichzeitig die Kontrolle für einwandfrei verlaufende Reihen. Kommen Abweichungen vor, so sind sie fast stets zu ermitteln in Gestalt feinster Schleierbildung vor Sonne, leicht schwankenden Talduntes oder eines vertriebenen Fadens von Schornsteinrauch. Hinsichtlich der Kontrolle bin ich an meinem bevorzugten Standpunkte ja viel glücklicher daran als der Beobachter der Ebene; auf Grund der gleichmäßigen

1) Um jedweden Isolationsfehlern vorzubeugen, sind beide Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun mit Trockenvorrichtung und Bernsteinionisation versehen worden.

Resultate kann ich an kurzwährende (d. h. Minuten oder Stunden währende), periodische oder aperiodische Schwankungen der Sonnenintensitäten nicht glauben, weder die Tausende und Abertausende von Einzelmessungen, welche ich hier im Laufe von fast 9 Jahren in verschiedenen Spektralbezirken zusammengetragen habe, sprechen hierfür (um die Mittagszeit stelle ich mit Ångströms Pyrheliometer wohl ein dutzendmal hintereinander genau auf denselben Teilstrich $= {}^{3}/_{10}$ Milliampère ein), noch die Hunderte von Tagesaufnahmen über die Abhängigkeit der letzten im Sonnenspektrum noch nachweisbaren ultravioletten Linie von der Sonnenhöhe und meteorologischen Faktoren, wie ich sie im Kapitel I 1 D sowie in den Tabellen 19 bis 23 meiner „Studie über Licht und Luft des Hochgebirges" (Vieweg 1911) veröffentlicht habe. Die Kurven verlaufen an wolkenlosen Tagen vollkommen glatt ohne irgendeine Andeutung von kurzen, Minuten oder Stunden währenden, Schwankungen.

Die große Gleichmäßigkeit der Sonnenstrahlung an wolkenlosen Tagen bietet nun gleichzeitig die beste Gelegenheit zur Kontrolle der Zellen selbst, welche sich, wie Barkow sehr richtig formuliert, auf die Beziehung zwischen Lichtstärke und Photostrom, Abhängigkeit des Photostroms von der angelegten Spannung und Konstanz der Zelle zu erstrecken hat. Zu dem ersten Zwecke genügt die Anwendung der Irisblende — ich darf sagen, entgegen meiner Erwartung, denn ich stand ihrer Genauigkeit mißtrauisch gegenüber, obwohl ich bereits an L. Webers Relativphotometer gesehen habe, wie gut die dort eingebaute Irisblende ihren Zweck erfüllt. Zwischen 30 und 10 mm zeigte sie während der von Mai 1915 bis April 1916 recht regelmäßig angestellten Kontrollversuche dauernd folgende, von der Rechnung zwar ein wenig abweichende, aber sich stets genügend gleichbleibende Verhältnisse:

Tabelle I.

Datum	Blendenverhältnis			
	$\frac{25}{30}$	$\frac{20}{30}$	$\frac{15}{30}$	$\frac{10}{30}$
25. Mai 1915	0,715	0,481	0,289	0,132
3. Juli 1915	0,717	0,480	0,287	0,131
28. Oktober 1915	0,723	0,486	0,295	0,136
laut Rechnung	0,695	0,445	0,250	0,111

Bei 5 mm finde ich Abweichungen bis zu 5 Proz. Die Einstellung auf die Punktmarke ist nicht absolut genau möglich, Abweichungen fallen bei der kleinen Blende stark ins Gewicht.

Die Charakteristik der Vakuumzellen ist im Sonnenlicht um die Mittagszeit wiederholt aufgenommen in Abständen der Spannung, welche zur Kontrolle der in unten beschriebener Weise festgelegten Charakteristik vollkommen genügte, und die Konstanz der Zellen wurde bei Anwendung des Netzfilters durch den Vergleich der beiden Parallelzellen untereinander, welcher durch Auswechselung der Zellenkapseln schnell und sicher durchgeführt werden konnte, häufig während der Periode Juni 1915 bis Juni 1916 und stets mit zufriedenstellendem Erfolge festgestellt. Die Galvanometerausschläge bei Anwendung der Zellen I und II verhielten sich im Mittel der 12 Monate wie 1 : 0,905 bei einer mittleren Abweichung von etwa $2^{1}/_{2}$ Proz. Die Verhältnisse blieben die gleichen bei Anwendung von allen Spannungen, welche zwischen 120 und 160 Volt lagen.

Waren diese Kontrollen auch bequem und fielen sie auch günstig aus, so genügten sie doch nicht strengen Anforderungen; sie dienten nur zum Beweise, daß die im Zimmer vor schwachen Lichtquellen ermittelten genauen Kontrollresultate den vor der starken Sonnenstrahlung gefundenen entsprachen. Für die genaue Kontrolle traf ich nach mannigfachen Vorversuchen folgende definitive Anordnung:

Nach Ersatz des Metallrohres R (siehe Fig. 2, diese Zeitschr. 13, 740, 1912) durch einen aufgeschraubten soliden metallenen Zwischenring, dessen Lage zu dem die Zellenkapsel tragenden Gestell und damit zur Zelle selbst durch Zeiger und Marke genau kontrolliert werden konnte, wurde auf diesen mittels Bajonettverschluß das dem Weberschen Milchglasphotometer dienende, innen vollständig schwarz ausgeschlagene, vorn mit weiter Blende abgeschlossene Gehäuse für eine elektrische Meßlampe mit Einstellvorrichtung aufgesteckt. Als Meßlampe diente eine Spezial-Osramlampe (2,48 Volt, 0,952 Amp.), von Akkumulatoren gespeist, durch Hartmann & Braunsche Schieberwiderstände reguliert, durch Normalamperemeter Hartmann & Braun auf Milliampère genau kontrolliert. (Eine merkbare Erwärmung des Gehäuses durch das kleine Lämpchen tritt nicht ein.) Die gewöhnlich angewandte Birne wird hinsichtlich ihrer Konstanz verglichen mit zwei Reservebirnen, welche nur zu Vergleichszwecken mit der ersteren dienen. Die Einstellung der Lampe geschieht auf ein um 45° gegen die Horizontale geneigtes Diopterkreuz derart, daß der schmale, oben keilförmig auslaufende, leuchtende Faden, mit diesem Keil genau in das Kreuz hineinreichend, mit der Keilspitze den Kreuzungspunkt berührt. Auf diese Weise ist stets Gleichheit nicht nur des Höhen- und Seitenabstandes der Birne von der

Zelle, sondern auch Gleichheit der Fadenebene gewährleistet. Der Abstand der Fadenebene von der Mattscheibe beträgt 116 mm. Trotz dieser peinlichen Einrichtung bin ich geneigt, Schwankungen, welche sich bei den Eichungen zeigen, eher auf die Bestrahlungsänderung als auf die Zelle zu schieben. Einer Schwankung der Stromstärke um ein Milliampère entspricht etwa eine Abweichung des Ausschlages um 1 Proz.; noch größer ist der Einfluß der Abweichung der Lampenstellung nach Höhe, Seite und Fadenebene. Es zeigt sich in den Eichungsreihen deutlich, daß, wenn an der Stellung der Lampe innerhalb des Gehäuses nicht gerührt ist, die Abweichungen in den Ausschlägen über lange Zeiten hinweg sich innerhalb 1 Proz. halten, daß sie dagegen nach Neueinstellung der Lampe mehrere Prozente (auch nach größerer Übung und Aufmerksamkeit noch 2 bis $2^1/_2$ Proz.) erreichen konnten. Wie bereits oben erwähnt, wurde bei diesen Kontrollen außer der Mattscheibe aus Uviolglas stets das K_2-Filter angewandt. Die Ausschläge des empfindlichen Galvanometers reichten dann sowohl für die unempfindlichen Zellen und kleinsten Spannungen wie für die empfindlichsten Zellen und größten Spannungen aus. Zur Feststellung und Kontrolle der Empfindlichkeitsverhältnisse der argongefüllten Zellen in den verschiedenen Spektralteilen wurde, um die Zellen nicht zu stark zu belasten und alle Eichungen an demselben Meßinstrument durchzuführen, mit der Spannung heruntergegangen.

Mit dieser Einrichtung sind nun die absoluten Werte und die Charakteristiken der fünf Zellen dauernd überwacht, und zwar mit folgendem befriedigenden Erfolg:

1. Zelle I und II (evakuiert). (Vgl. Tab. II.)

Zelle $\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{44{,}9}{46{,}1} = 0{,}974$ unter K_2-Filter.

Die Zellen I und II wurden bei sonst gleicher Einrichtung (unter K_2-Filter) auch fünfmal durch Auswechslung untereinander verglichen und ergaben die Verhältnisse $\frac{\text{I}}{\text{II}}$.

7. September	1916	0,991
11. „	„	0,980
10. Oktober	„	0,990
16. „	„	0,966
18. Juni	1917	0,987
	Mittel	0,983 (gegen oben 0,974).

Die Verhältnisse weichen ganz bedeutend ab von den oben mitgeteilten, vor der Sonne unter Anwendung des Netzfilters ermittelten, welche im Mittel 0,905 betrugen. Der Unterschied wird erklärt durch abweichende Verteilung der Gesamtempfindlichkeit über die verschiedenen Spektralteile, wie unten noch bewiesen werden wird, wie aber auch aus Kontrollversuchen hervorgeht, denn auch vor der Osramlampe war bei Anwendung des Netz- bzw. *O*-Filters das Verhältnis $\frac{\text{I}}{\text{II}}$ viel kleiner, nämlich

7. September	1916	unter	*N*-Filter	0,929
7. „	„	„	*O*- „	0,921
11. „	„	„	„ „	0,926
18. Juni	1917	„	„ „	0,924
			Mittel	0,925.

Der Unterschied zwischen 0,925 vor der Osramlampe und 0,905 vor der Sonne erklärt sich sicherlich aus den verschiedenen Spektra der Lichtquellen.

Bei diesen Kontrollmessungen von Zelle I und II wurde, wie im praktischen Gebrauch stets, mit Sättigungsstrom gearbeitet, welcher oberhalb 120 Volt vor kleinsten und größten Strahlungsintensitäten mit Sicherheit gewährleistet war. Belastungen bis zu 180 Volt sollen die Zellen auch im Sonnenlicht vertragen, über 160 Volt habe ich nie angewandt, zwischen 120 und 160 Volt bleiben die Ausschläge praktisch konstant. Die Charakteristik der Zelle I (die

Tabelle II.

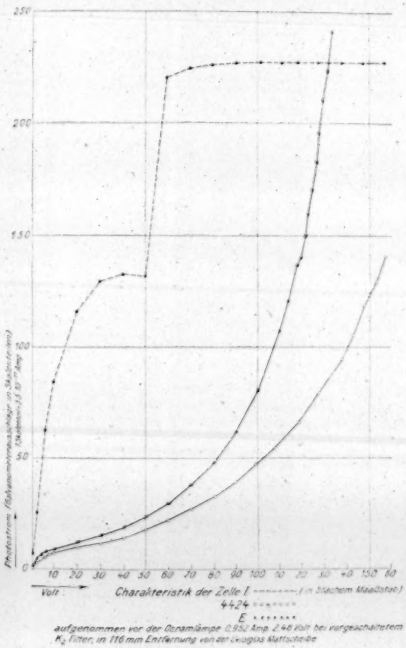
Galvanometerausschläge in Skalenteilen (1 Skalenteil $= 3{,}5 \cdot 10^{-11}$ Amp.) vor der Osramlampe 0,952 Amp., 2,48 Volt bei vorgeschaltetem K_2-Filter in 116 mm Entfernung von der Uviolglas-Mattscheibe bei Sättigungsstrom.

Monat	Zelle I	Monat	Zelle II
1916		**1916**	
Mai	45,8	Juli	47,4
Juni	43,8	„	46,0
„	43,7	September	47,8
„	44,7	„	47,2
September	44,3	„	44,7
„	44,6	„	44,8
„	44,3	„	44,7
„	44,7	„	45,9
„	45,1	„	45,6
„	45,0	**1917**	
„	44,4	Juni	
„	44,2	„	46,5
„	44,6	„	46,2
„	43,9	„	46,2
„	43,9	„	46,3
„	46,3	„	46,3
1917		Mittel	46,1
Juni	45,9		
„	45,4		
„	45,8		
„	46,2		
„	45,8		
Mittel	44,9		

der Zelle II ist ganz ähnlich) ist in Fig. 1 enthalten.

2. Zelle 4424 und E (argongefüllt).

Dieselbe Figur zeigt auch die Charakteristik und die absoluten Ausschlagswerte bei Anwendung der oben geschilderten Eichungsvorrichtung für die argongefüllte Zelle 4424 (die Charakteristik der Parallelzelle 4423 läuft ganz ähnlich) und die empfindlichste Zelle E. Die kleinen



Schwankungen in der E-Kurve erklären sich jedenfalls dadurch, daß die Spannung nur in runden Voltzahlen abgelesen wurde. Denselben ist nur hinzuzufügen, daß die Form der Charakteristik stets die gleiche geblieben ist, daß aber innerhalb der ersten Monate nach Ankunft die Empfindlichkeit der Zelle 4424 allmählich um etwa 4 Proz. gestiegen ist, jetzt aber stationär zu sein scheint, während die Zelle E heute praktisch dieselben Werte zeigt wie bei ihrer Ankunft im September 1916 trotz der Zwischenfälle, welche unten erwähnt werden werden.

Die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom wurde auch bei dieser Anordnung mit der Irisblende und mit gleichem Erfolge wie vor der Sonne festgestellt. Außerdem wurde sie auch bei Ankunft jeder Zelle durch Bestrahlung mit ein und derselben, annähernd punktförmigen Lichtquelle in verschiedenen Abständen kontrolliert; die Zellen standen alsdann in gewohnter Montierung hinter der runden Mattscheibe aus Uviolglas, bei Vorschaltung des Blaufilters. Die Resultate waren stets zufriedenstellend. Das vor der Hefnerkerze ermittelte, infolge der großen Ausdehnung der Lichtquelle sicherlich schwierigste, lautet folgendermaßen:

Tabelle III.

11. September 1916.

Eichung der Zelle 4424
(hinter Uviolglas Mattscheibe und K_2-Filter)
mit der Hefnerkerze bei 153 Volt.

R Kerzenabstand in Millimetern	G Galvanometerausschläge in Skalenteilen	Quotient G gefunden	Quotient G berechnet
327	5,5	2,75	2,72
397	3,6	1,80	1,85
540	2,0		
337	5,3	2,52	2,56
383	4,0	1,91	1,98
455	3,0	1,43	1,41
540	2,1		

1 MHK = 0,594 Skalenteilen.

Durch diese Messungen sind die in Skalenteilen bzw. Stromstärken ermittelten Werte angeschlossen an das photometrische Normalmaß.

Der von 1 MHK unter Blaufilter bei 153 Volt Belastung in der Zelle 4424 ausgelöste Photostrom beträgt hiernach $2{,}152 \cdot 10^{-11}$ Amp. (hierbei ist die Lichtintensität der Hefnerkerze an Hand der Liebentalschen Kurve entsprechend Barometerstand, Temperatur und relativer Feuchtigkeit korrigiert). Aus der Beziehung der verschiedenen Empfindlichkeiten der Zelle 4424 und der Zellen II und I unter Blaufilter und der Beziehung der Empfindlichkeit der Galvanometer untereinander ist dann abgeleitet: Es entspricht ein Skalenteil des Nadir-Galvanometers bei Zelle I unter Blaufilter einer Bestrahlung durch 145200 MHK, bei Zelle II unter Blaufilter einer Bestrahlung durch 142300 MHK.

Das Resultat ist ein vorläufiges und sicherlich noch nicht genaues, denn es beruht auf der Voraussetzung, daß unter dem Blaufilter die von Osramlampe und Hefnerkerze an Zelle 4424 ausgelösten Ausschläge zueinander in gleichem Verhältnis stehen wie die an Zelle E verursachten, was sicherlich nicht genau zutrifft,

da der vom Filter ausgeschnittene Spektralteil doch noch immer die nicht unbedeutende Ausdehnung von 430 bis 390 $\mu\mu$ hat. Das Resultat soll noch nachgeprüft werden auf zweifachem Wege, 1. durch direkte Eichung der Vakuumzellen unter Blaufilter vor der Hefnerkerze und, da die Ausschläge hierbei recht klein werden und keine sehr genauen Resultate versprechen, 2. durch Anwendung des Voege-Filters P, worauf sogleich noch die Rede kommen wird.

Unter Einsetzen des oben ermittelten Wertes ergibt sich für die Osramlampe, photoelektrisch im Blauspektrum (unter K_2-Filter) gemessen, ein Gegenwert von 2,640 MHK, ohne Filter gemessen ein solcher von 1,942 MHK. Photometrisch ausgewertet in derselben Montur, in welcher sie den Eichungszwecken der Zelle dient, entspricht sie nur 1,724 MHK.

$$\text{Verhältnis } \frac{\text{photoelektrisch}}{\text{photometrisch}} \text{ also} = 1{,}127.$$

Der geringere Gehalt der Hefnerkerze an photoelektrisch wirksamen Strahlen erklärt das leicht, es zeigt sich hierdurch aber auch, wie groß der Irrtum ist, wenn man bei photoelektrischen Messungen Metallfadenlampen anwendet und dann deren photometrisch ermittelten Gegenwert in MHK in die Resultate einsetzt. Elster und Geitel erwähnen daher auch (diese Zeitschr. 17, 273, 1916) ausdrücklich, es müßten in solchen (stets ja nur als roher Anhalt geltenden) Fällen die Metallfadenlampen wenigstens stark unterbelastet brennen.

Um die Zellenmethode in den Dienst der praktischen Photometrie zu stellen, hat Voege[1]) sein (bei mir mit P bezeichnetes) Filter geschaffen. Bei Anwendung desselben liegt das Maximum der Empfindlichkeitskurve der Zelle und des menschlichen Auges an derselben Stelle und es ist auch gleich stark ausgeprägt, das Filter löscht aber sowohl am kurzwelligen, wie auch am langwelligen Ende Spektralteile aus, welche auf das Auge noch wirken. Da die ersteren stärker, die letzteren schwächer auf die Zellen wirken als auf das Auge, so ist der Gesamteffekt der, daß Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum photometrisch und photoelektrisch unter dem Filter im allgemeinen gleich groß ausgewertet werden (eine etwas überlastete Metallfadenlampe wirkt freilich trotz des Filters auf die Zelle schon weit stärker als auf das Auge). Nach meinen für Registrierzwecke angestellten Vorversuchen scheint das Filter zur photometrischen Auswertung des Sonnenlichtes und der Ortshelligkeit (Beleuchtungsstärke der Horizontalfläche durch Himmel und Sonne) zu genügen, für das diffuse Tages- und das blaue Himmelslicht liefert es von den photometrischen stark abweichende Werte. Das Filter vernachlässigt anscheinend die in den verschieden gefüllten und verschieden belegten Alkalizellen verschiedene Verteilung der Empfindlichkeit.

Die wichtige Frage nach der Gestalt der Empfindlichkeitskurven der verschiedenen Zellen hatte von Anfang an meine ganze Aufmerksamkeit mit Rücksicht auf die hier verfolgten Zwecke.

Was zunächst die Abschwächung durch das Netzfilter anlangt, so ist dieselbe im Rahmen der hier nötigen Genauigkeit für alle Zellen und für alle Lichtquellen von gleichem Betrage. Im Nachfolgenden sind die Verhältnisse der ohne Filter erhaltenen Ausschläge zu den unter (eingangs dieses Aufsatzes spezifizierten) verschiedenen Filtern ermittelten angegeben: 1. für alle

Tabelle IV.

Verhältnis der Empfindlichkeiten der Zellen in verschiedenen Spektralteilen.

(Verhältnis der von unfiltriertem und durch die S. 381 spezifizierten Filter filtriertem Licht ausgelösten Photoströme.)

Filterverhältnis	Zellenbezeichnung				
	I	II	4423	4124	E
1. vor Osramlampe					
$\frac{O}{K_1}$	7,11	7,23	7,37	7,40	6,55
$\frac{O}{K_2}$	10,27	10,94	11,50	12,51	10,71
$\frac{O}{P}$	7,94	6,99	5,87	4,81	8,44
$\frac{O}{G}$	7,73	7,85	7,05	7,17	7,14
$\frac{O}{E}$	1,39	1,36	1,39	1,26	1,42
2. vor Hefnerkerze					
$\frac{O}{K_1}$				12,09	8,29
$\frac{O}{K_2}$				17,02	12,03
$\frac{O}{P}$				2,33	7,07
$\frac{O}{G}$				6,85	6,77
$\frac{O}{E}$				1,29	—
3. vor Sonne bei 40° Höhe					
$\frac{O}{K_1}$		3,65			
$\frac{O}{K_2}$		7,06			
$\frac{O}{P}$		23,20			
$\frac{O}{G}$		9,09			
$\frac{O}{E}$		—			

1) Zeitschr. f. Beleuchtungsw. 1914, 20. Jahrg., Heft 11.

Zellen vor der Osramlampe, 2. für die argongefüllten Zellen 4424 und E vor der Hefnerkerze, 3. für die evakuierte Zelle II bei mittlerer Sonnenhöhe.

Die Empfindlichkeitskurven der verschiedenen Zellen weichen hiernach doch recht bedeutend voneinander ab; sie sind von Anfang 1916 bis jetzt unverändert geblieben. Sie bestärken die Lehre, welche man aus dem durch die Literatur bekannten mittleren Kurvenverlauf schon ziehen mußte, daß es nötig ist, Filter mit engbegrenztem Spektralgebiet anzuwenden, wenn man die spektral recht verschieden zusammengesetzte Sonnenstrahlung bei hoch und tief stehender Sonne oder diejenige der Höhe und der Ebene und das recht verschiedene Himmelsblau in Sonnennähe und Sonnenferne auswerten oder mit verschiedenen Zellen gewonnene Werte untereinander vergleichen will. Ohne Vorschaltung von Filtern ist die Zelle auf die Messung monochromatischen Lichtes und seine Intensitätsschwankungen beschränkt. Es erklärt sich aus der Tabelle auch der oben erwähnte Befund, daß das Verhältnis der Zelle I : II unter dem Blaufilter ein größeres ist als unter dem Netzfilter. Interessant ist, daß das hauptsächlich die kurzwelligen Strahlen schwächende Filter E trotz seiner geringen Gesamtabsorption den Photostrom aller Zellen in fast gleichem Verhältnis herabsetzt. Dies spricht dafür, daß das ähnlich wirkende Voegesche Filter vor allen Kalium- (vielleicht auch anderen Alkali-)Zellen eine jedenfalls für praktische Zwecke genügend gleichmäßige Wirkung ausüben könnte. Der bei Zelle II und I nicht unbedeutende Unterschied des Quotienten $\frac{O}{K_2}$ kommt auch in den Messungen der Sonnenstrahlung zum Ausdruck, vor der an kurzwelligen Strahlen armen Petroleumlampe verschwindet er fast gänzlich.

Von Zwischenfällen, welche ich erlebte und aus denen andere Lehren ziehen können, seien erwähnt:

Auch die evakuierten Zellen I und II gewannen (ähnlich der Zelle 4424) erst nach mehrmonatlichem Gebrauch Konstanz — sie mußten noch „altern".

Am 15. Mai 1915 stiegen bei regem Gebrauch der Zelle I in recht starker Sonnenstrahlung und damals noch nicht bei jedesmaligem Filterwechsel geübter Abdeckung (also bei verhältnismäßig langwährender Exposition gegen starke Sonnenstrahlung) die Ausschläge auf ein ganz anormal hohes Maß bei langsam erfolgendem Ansteigen während der Exposition und verblieben auf demselben während des Tages. Erst der 21. Mai brachte wieder einen Sonnentag; an ihm war annähernd die ursprüngliche Empfindlichkeit wieder erreicht. Augenscheinlich war unter der großen Wärmewirkung eine Destillation von Kaliumdämpfen im Vakuum eingetreten.

Die Charakteristik der Vakuumzellen zeigte anfangs einen merkwürdigen Verlauf: Mit von Null steigender Spannung stieg der Ausschlag bis etwa 40 Volt, um dann bis etwa 70 Volt zu fallen und darauf zu dem zwischen 80 und 120 Volt eintretenden Sättigungstrom zu steigen. Die Auffindung dieser Anomalie hat viel Mühe verursacht, denn sie wurde zunächst in äußeren Einflüssen (vagabundierenden Strömen, schlechter Erdleitung usw.), Galvanometereigenheiten oder Fehlern der Anordnung gesucht. Die Aufklärung fanden Elster und Geitel nach Einsendung der einen Zelle, indem sie feststellten, daß bei der Spannung, in welcher sich die Charakteristik senkte, eine Teilung des Stromes auftrat, indem ein Teil zu dem geerdeten inneren Schutzring abfloß. Diese ihnen neue Erfahrung erklären die Herren durch die große Dimension der Zelle. Nach Durchschneidung der Erdung des Ringes, welche unbedenklich geschehen kann, da derselbe nur zur Verhinderung des bei den hiesigen Messungen natürlich zu vernachlässigenden Dunkeleffektes dient, ist die Anomalie fast ganz geschwunden, der Sprung zum Sättigungsstrom ist aber, wie aus der Kurve erkenntlich, ein jäher geblieben und er tritt nicht stets bei gleichem Potential ein. Oberhalb 120 Volt ist man seiner aber stets und vor allen Lichtstärken sicher.

Die dem ersten Gebrauch dienende, von Günther & Tegetmeyer sorgsam durchdachte und ausgeführte Batterie von 30 kleinen Trockenelementen mit mannigfacher Stöpseleinrichtung und Um- und Ausschalter (das miteingebaute Nadirinstrument konnte dadurch als Spannungs- und Strommesser gebraucht werden) hat sich nicht bewährt. Weder die Montur auf Ebonitplatten noch der Porzellanumschalter boten genügende Isoliersicherheit, auch lieferten die kleinen Trockenelemente nicht genügend schnell Strom nach. Selbst die später angeschafften Klingelfußschen Akkumulatoren laden das ganze System erst allmählich auf das volle Potential; dies erklärt auch die häufig beobachtete Tatsache, daß bei einer sogleich nach Anlegen der Spannung vorgenommenen Messung der letzte Anstieg des Galvanometers sehr langsam erfolgt. Die schärfste Kontrolle über richtig stattgehabten Ausgleich bietet die von mir geübte elektrostatische Messung der Spannung.

Bei der sehr empfindlichen Zelle E liegt das Entladungspotential im Dunkeln schon zwischen 150 und 160 Volt. Dies ist zweimal unbeachtet

geblieben, sodaß leuchtende Entladung eintrat, welche den Effekt hatte, daß sich die Empfindlichkeit der Zelle ganz gewaltig (fast auf den doppelten Wert) erhöhte und erst ganz allmählich im Laufe von etwa 3 Tagen annähernd wieder den normalen Wert erreichte.

Alle Beachtung muß ferner den Zuleitungen geschenkt werden. Schutz vor starken Induktionseinflüssen ist ebenso nötig wie Vermeidung auch der kleinsten Spur von Reibung der Zuleitungsdrähte, welche, soweit sie überhaupt gestützt werden müssen, nur über isoliert hängende Metallhaken zu leiten sind. Erfahrungen mannigfacher Art sind zu sammeln, ehe man das Instrumentarium voll beherrscht und es an allen Stellen anzuwenden imstande ist, an welchen es zur Sonnen- und Himmelsmessung gebraucht wird; dann leistet es aber auch ganz vortreffliche Dienste, indem es gestattet, in mannigfachen (unter Zuhilfenahme der Auflademethode in allen) Spektralgebieten objektiv mit einer der photometrischen Methode nicht nachstehenden Genauigkeit zu messen, und gleichzeitig den großen Vorteil der Registrierungsmöglichkeit bietet.

Herrn Barkows Befunde weichen von den meinigen teilweise sehr ab: Zwar findet auch er für die Beziehung zwischen Lichtstärke und Photostrom Kurven, welche allen Ansprüchen zu genügen scheinen mit Ausnahme der untersten Strecke in seiner Fig. 2, welche zunächst noch unaufgeklärt bleibt (die Zelle mit Wasserstoffüllung kann aus den Betrachtungen ausscheiden; der Wasserstoff ist so reaktionsfähig, daß er auch ohne Photostrom die Kalium-Oberfläche chemisch verändert). Auch die Form der Charakteristik findet Barkow für alle Zellen von dauernd gleichbleibender Form, nur die absoluten Ausschläge schwanken. Der Grund dürfte hauptsächlich in Überlastung der Zellen zu suchen sein. Sie kamen vermutlich während der Versuche kaum je zur Ruhe (drei Tage währte der oben erwähnte Effekt einer nur Sekunden währenden leuchtenden Entladung in der Zelle E). Eine 24 stündige Bestrahlung mit einer 32 kerzigen Glühlampe in $^1/_2$ m Entfernung und eine halbstündige, nur von Verdunklungsmomenten unterbrochene Exposition vor der Sonne sind Kraftproben, welche sicher lange, möglicherweise dauernde Wirkungen nach sich ziehen. Seine Fig. 7 und 8 scheinen von Photoströmen zu sprechen, welche mit 800 bis 900 Skalenteilen des Wertes $2{,}38 \cdot 10^{-9}$ das Doppelte des auf Seite 214 angegebenen Höchstmaßes erreichen, und auch dies dürfte wohl schon zu hoch liegen, um es für längere Zeit anzuwenden, zumal, soweit aus den Beschreibungen ersichtlich, zwischen negativem Battériepol und Zelle Widerstände nicht lagen. „Zur Messung geringer Lichtstärken sind ihrer Natur nach die argongefüllten Zellen bestimmt", schreiben Elster und Geitel, (diese Zeitschr. 15, 611, 1914), die Größenordnung 10^{-6} Amp. als äußerste Grenze des Photostroms ist als roher Anhalt gegeben mit dem Hinzufügen, daß die Verwendbarkeit jeder Zelle von dem ihr eigenen Gasdruck abhängt, also individuell ist und experimentell festgestellt werden muß, wenn sie vor großen Intensitäten angewandt werden soll.

Vielleicht erklärt sich ein Teil der gefundenen Abweichungen dadurch, daß das mattierte Quarzglas vor den der Sonnenhelligkeit gleichen und sie noch weit übertreffenden Lampenhelligkeiten die Strahlen nicht mehr genügend diffus auf den Zellenbelag warf. Sind denn die Kurven der Fig. 6 wirklich als Ermüdungserscheinungen anzusehen? Wenn der erste Punkt des ersten Kurvenstücks wirklich den ersten Belichtungsaugenblick darstellt, so wäre ich geneigt, hier eine ähnliche Erscheinung zu sehen, wie die von mir am 15. Mai 1915 beobachtete, oben beschriebene. Es würden dann gerade die Fußpunkte der einzelnen Kurvenstücke die richtigen Ausschläge darstellen.

Vergegenwärtigt man sich einerseits den komplizierten Vorgang in der vom Photostrom durchflossenen, gasgefüllten Zelle und andererseits die kürzlich von Elster und Geitel, (diese Zeitschr. 17, 268 ff, 1916) aufgedeckten Veränderungen, welche schon bei Anwesenheit kleinster Spuren von Alkali durch die leuchtende Entladung hervorgebracht werden, und die ungemein große Empfindlichkeit der Zelle gegen solche, so muß für den, der auf Konstanz der Zelle angewiesen ist, als erstes Gesetz gelten, jeder Zellenüberlastung weit vorzubeugen.

Ob durch die sehr wahrscheinliche Überlastung seine Zellen dauernd oder nur vorübergehend gelitten haben, wird Herr Barkow durch Wiederholung der Versuche vor schwachen Lichtquellen ermitteln können. Nach meinen Erfahrungen sind, wie oben dargelegt, bei vorsichtiger Handhabung auch in den argongefüllten Zellen nach eingetretener Alterung die Empfindlichkeitsschwankungen sehr gering, sehr langsam verlaufend und leicht zu kontrollieren.

(Eingegangen 28. Juni 1917.)

Weitere Bemerkungen zur Statistik des Bohrschen Modells.

Von K. F. Herzfeld.

I.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit:[1]) „Zur Quantentheorie der Spektrallinien-Intensitätsfragen" kommt Herr Sommerfeld auch auf eine frühere Arbeit[2]) des Verfassers zu sprechen. Herr Sommerfeld benutzt eine andere Einteilung des Phasenraums, über die wegen der prinzipiellen Wichtigkeit einige Bemerkungen gestattet seien.

In der gewöhnlichen Statistik ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Koordinaten eines bestimmten Teilchens zwischen den Grenzen q_1 und $q_1 + dq_1$, q_n und $q_n + dq_n$, die Momente zwischen p_1 und $p_1 + dp_1$, p_n und $p_n + dp_n$ liegen,

$$dW = dq_1 \ldots dq_n, \quad dp_1 \ldots dp_n e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Es ist also die relative Wahrscheinlichkeit von Zuständen gleicher Energie temperaturunabhängig. Man geht daher gewöhnlich so vor, daß man neue Koordinaten x_1 bis x_{2n} an Stelle der q, p einführt, als x_1 die Energie nimmt und die Zusammenfassung aller Zustände gleicher Energie durch Integration über $x_2 \ldots x_n$ durchführt. Analog ist man bei den Quanten vorgegangen. Während in der klassischen Theorie der Phasenraum dicht von den Bildpunkten der Zustände erfüllt ist, befinden sich bei der Quantentheorie nur Gebilde von niedrigerer Dimension als $2n$ im $2n$ dimensionalen Phasenraum. Man rechnet dann in der Statistik so wie in der klassischen Theorie, betrachtet aber das Gewicht der ganzen Umgebung einer „erlaubten" Bahn als das Gewicht eben dieser Bahn. Der Phasenraum ist dann von diesen Umgebungsgebieten ausgefüllt. Die zu behandelnde Frage ist die nach der Begrenzung der einzelnen Gebiete.

Wir wollen folgende Beschränkungen einführen:

1. Die Bahnen sollen unveränderlich und geschlossen sein.

2. Die Eigenschaften einer Bahn sollen durch zwei Parameter x_1 und x_2 zu charakterisieren sein.

3. Wir interessieren uns nur für die Eigenschaften der Bahn, nicht für die Orientierung und nicht für die Lage des Punktes auf der Bahn, d. h. die Integrationen nach x_3 bis x_{2n} seien ausgeführt (dies ist wegen der Stationärheit und Geschlossenheit möglich).

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Parameterwerte zwischen x_1 und $x_1 + dx_1$ sowie x_2 und $x_2 + dx_2$ liegen

$$dW = f(x_1, x_2)\, dx_1\, dx_2\, e^{-\frac{E}{kT}}.$$

In der Ebene x_1, x_2 liegen im klassischen Fall die Punkte, von denen jeder der Bildpunkt einer Bahn ist, dicht, im Fall der Quantentheorie hingegen liegt nur ein diskretes Punktgitter vor. Die Abgrenzung der Umgebungsgebiete, die das Gewicht für die Gitterpunkte beisteuern, bilden nun zwei Kurvenscharen

$$a_m = \varphi_1(x_1, x_2), \quad b_m = \varphi_2(x_1, x_2)$$

bei deren Auswahl zweierlei willkürlich ist.

Erstens die Kurvenform, d. h. die Form der Funktionen φ, zweitens die Lage der Kurven zu den Gitterpunkten, die entweder in der Mitte oder in der Ecke ihrer Umgebung liegen können, d. h. die Zahlwerte der Konstanten a_m, b_m. Sommerfeld wählt nun folgende Kurvenschar zur Begrenzung seiner Bereiche.

$$n = \frac{2\pi m}{h}\varphi = a_m$$

$$n' = \sqrt{\frac{Nh}{-E}} - \frac{2\pi m \varphi}{h} = b_m$$

wo φ die Flächengeschwindigkeit, N die Rydberg-Frequenz, m die Masse des Elektrons ist. Ich hatte im Anschluß an die klassische Theorie die Kurven

$$E = a_m, \quad \varphi = b_m$$

benutzt.

Um den Zusammenhang der beiden Darstellungen näher anzusehen, wollen wir setzen:

$$x_1 = n^2 = \left(\frac{2\pi m}{h}\right)^2 \varphi^2$$

$$x_2 = n^1 = \sqrt{\frac{Nh}{-E}} = \frac{2\pi m \varphi}{h}.$$

Dann ist

$$f(x_1 x_2) = h^3.$$

Dann erhalten wir folgende Fig. 1. Die Kurven $n = \text{const}$, $n' = \text{const}$ sind strichliert, die E-Kurven ausgezogen. Die Gitterpunkte sind mit dem zugehörigen n, n' bezeichnet. Das Gebiet, das nach der in meiner Arbeit getroffenen Festsetzung zum Punkt 2,2 gehört, ist vertikal schraffiert. Nach der Sommerfeldschen Festsetzung können zum Punkt 2,2 drei Gebiete gehören, und zwar

Fall a), in dem man von $n - \frac{1}{2}$ bis $n + \frac{1}{2}$ integriert (Fig. 1, schief schraffiert),

---

1) Münch. Ber. S. 83, 1917. Sitzung vom 3. März.
2) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. **51**, 261, 1916.

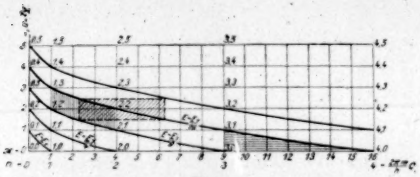


Fig. 1.

Fall b), in dem man von n bis $n+1$ integriert (Fig. 2, vertikal schraffiert),

Fall c), in dem man von $n-1$ bis n integriert (Fig. 2, horizontal schraffiert).

Aus der Figur kann man die Resultate von Herrn Sommerfeld[1]) direkt ablesen, man sieht auch, daß meine Einteilung mit dem Fall c übereinstimmt, mit Ausnahme der Kreisbahn, für die Herr Sommerfeld (wie auch aus Fig. 1 und 2, Punkt 4,0 ersichtlich) 0 erhält, während meine Einteilung $n-\frac{1}{3}$ ergibt[2]).

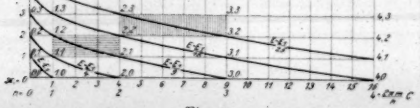


Fig. 2.

Die Einteilung von Herrn Sommerfeld hat infolge ihres engen Zusammenhanges mit den Phasenintegralen $\int p\,dq$ eine sehr große Wahrscheinlichkeit für sich, doch sei nochmals hervorgehoben, daß hier (Fall a und b) zum erstenmal zum Gewicht eines Punktes auch Gebiete beitragen, die über der zu dem Punkte gehörigen Energiekurve liegen. Ferner sieht man, daß im Falle c und bei meiner Einteilung die Ebene vollständig ausgefüllt ist und die Unmöglichkeit der Pendelbahn (Wahrscheinlichkeit null) von selbst folgt, während im Fall a und b die Ausfüllung nur dann fast vollständig ist, wenn die Pendelbahn statistisch möglich ist. Das Viereck 0, 0; $\frac{1}{4}$, 0; $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$; 0, $\frac{1}{2}$ im Fall a, das Viereck 0, 0; 1, 0; 0, 1; 0, 1 im Fall b bleibt frei[1]).

1) l. c. S. 93, 94.

2) In meiner Arbeit, l. c. S. 284, hatte ich gemeint, auch für die Kreisbahn ergebe sich $n-\frac{1}{2}$.

II.

Es ist eine sehr wichtige, aber noch unentschiedene Frage, ob die Bohrschen Bahnen die einzig möglichen sind (analog der ersten Planckschen Resonatorentheorie) (Annahme I); oder ob alle Bahnen möglich sind, dagegen Ausstrahlung, d. h. Übergang zu einer Bahn mit kleinerer Energie, nur von und zu den Bohrschen Bahnen möglich ist; diese letztere Annahme (II) würde der zweiten Planckschen Theorie entsprechen[2]). Die Schärfe der Spektrallinien kann darüber nichts aussagen, da in diesem Falle der freiwilligen Ausstrahlung jedenfalls nur die Bohrschen Bahnen in Betracht kommen. Wohl aber kann man durch gewaltsame Bahnveränderung, durch Ionenstoß, etwas zu erfahren hoffen, indem man die Ionisierungsarbeit, die nötig ist, um das Molekül aus dem Anfangs- in den Endzustand zu überführen, mit der Energiedifferenz[3]) der Bohrschen Bahnen vergleicht. Die Ionisierungsspannung des Wasserstoffes ist zu 11 Volt gefunden.

Bei der Ionisierung sind nun zwei Vorgänge möglich:

A) Ionisierung des Moleküls H_2 in ein neutrales Atom H, ein positives Ion H^+ und ein Elektron.

B) Ionisierung des Moleküls in ein positives Molion H_2^+ und ein Elektron. Der Bau des Molions H_2^+ ist gemäß den Bohrschen Vorstellungen so zu denken, daß dem Molekül einfach ein Elektron genommen wird, die übrige Anordnung aber unverändert bleibt. Die zugehörigen Bahnen sind leicht zu berechnen.

Bezeichnen wir die Energie des Atoms für die Bahn $n+n'=1$ mit J

$$J=\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2},$$

so ergibt eine leichte Rechnung folgende Energiewerte:

Für das neutrale Atom und den Zustand $n+n'=1$

$$J=13{,}2\,e \text{ Volt},$$

für den Zustand $n+n'=2$

$$\frac{J}{4}=3{,}4\cdot e \text{ Volt}.$$

Für das Molekül H_2 und den Zustand $n+n'=1$

1) Im Fall a) verschwindet auch der störende Faktor 3 in der Dissoziationsformel. l. c. S. 278.

2) Vgl. M. Planck, Ann. d. Phys. **52**, 491, 1917.

3) Energie bedeutet hier stets die Arbeit, die nötig ist, um die einzelnen Bestandteile in unendliche Entfernung voneinander und in Ruhe zu bringen.

$$2{,}2 \cdot J = 30{,}14\, e \text{ Volt},$$

für den Zustand $n + n' = 2$

$$2{,}2 \cdot \frac{J}{4} = 7{,}53 \cdot e \text{ Volt}.$$

Für das positive Molion H_2 und den Zustand $n + n' = 1$

$$0{,}88\, J = 12{,}06 \cdot e \text{ Volt},$$

für den Zustand $n + n' = 2$

$$0{,}88 \frac{J}{4} = 3{,}01\, e \text{ Volt}.$$

Gilt die Annahme I, so befindet sich vor und nach dem Stoß das Teilchen im Zustand $n + n' = 1$, da die Wahrscheinlichkeit eines anderen Zustandes viel zu klein ist. Es ist also dann, falls das Resultat der Ionisierung das Molion ist, die Ionisationsspannung

$$\frac{30{,}14\, e - 11{,}06\, e}{e} = 18{,}1 \text{ Volt},$$

falls dagegen ein Atom und ein Atomion entstehen,

$$30{,}14 - 13{,}7 = 16{,}4 \text{ Volt}.$$

Beide Werte sind mit den Messungen unvereinbar.

Nach Annahme II befinden sich die Elektronen im Molekül vor dem Stoß auf irgendeiner Bahn zwischen den Bahnen $n + n' = 1$ und $n + n' = 2$. Der momentanen Bahn entspreche der Wert $n + n' = \mu$, $1 < \mu < 2$, die Energie liegt zwischen den zu den Bahnen 1 und 2 gehörigen Werten 30,14 und 7,53, ist also im Mittel

$$\frac{30{,}14 + 7{,}53}{2}\, e = 18{,}83 \cdot e \text{ Volt}.$$

Für die Endbahn sind nun drei Annahmen möglich:

a) die Endbahn entspricht stets $n + n' = 1$, also für H_2 der Energie $12.06 \cdot e$ Volt, für $H + H$ der Energie $13{,}7\, e$ Volt. Die Ionisierungsspannung liegt je nach dem Wert von μ zwischen

$$30{,}14 - 12{,}06 = 18{,}1$$

und

$$7{,}53 - 12{,}06 = -4{,}53 \text{ Volt}$$

(bzw.

$$30{,}14 - 13{,}7 = 16{,}4$$

und

$$7{,}53 - 13{,}7 = -6{,}2),$$

was unstabile H_2-Moleküle ergäbe, also ebenfalls unmöglich ist.

b) Die Endbahn im Molion bzw. Atomion entspricht dem gleichen μ wie die Anfangsbahn im Molekül.

Dann schwankt die Ionisierungsspannung zwischen $30{,}14 - 12{,}06 = 18{,}6$ für $\mu = 1$ und $7{,}53 - 3{,}01 = 4{,}52$ für $\mu = 2$ mit dem Mittelwert 11,3 Volt (bzw. zwischen 16,4 und 4,1 mit dem Mittelwert 10,2). Diese Mittelwerte stimmen mit den Messungen sehr gut überein, doch ist es fraglich, ob eine so große Streuung der Werte mit dem Experiment verträglich ist.

c) Wenn keine Bindung der μ von End- und Anfangsbahn besteht, so wird der Mittelwert nicht geändert, dagegen wird die Streuung noch größer, da alle Kombinationen möglich sind, außerdem treten wieder die negativen Werte wie unter a auf, so daß wir auf Grund unserer Rechnungen die Annahme IIb für die wahrscheinlichste halten müssen.

Zusammenfassung.

I. Es wird der Zusammenhang, in dem die Einteilung des Phasenraumes durch Herrn Sommerfeld zu der früheren Einteilung durch den Verfasser steht, klarzustellen versucht.

II. Es wird durch die Berechnung der Ionisierungsspannung wahrscheinlich gemacht, daß sich die Elektronen im Bohrschen Modell zwischen den Bohrschen Bahnen 1 und 2 bewegen.

K. u. k. Feldpost 641, am 28. Juni 1917.

(Eingegangen 14. Juli 1917.)

BESPRECHUNGEN.

W. Jacobsthal, Mondphasen, Osterrechnung und Ewiger Kalender. 8°. VIII, 116 S. Berlin, Julius Springer. 1917. M. 2.—.

Das Werkchen enthält eine mit elementaren, mathematischen Hilfsmitteln durchgeführte Darstellung der Grundlage unserer Kalenderrechnung, nämlich die Ableitung des Datums für das Osterfest. Es ist dem Verf. darum zu tun gewesen, die von Gauß in Zachs Monatl. Korrespondenz (Aug. 1800) zuerst veröffentlichte Osterformel unter Verwertung der zahlentheoretischen Grundsätze einem weiten Leserkreise anschaulich zu machen. Es ist ihm nicht nur das sehr hübsch gelungen, sondern er wird mit seinen Darlegungen auch gewiß den pädagogischen Zweck erreichen, für den Schulgebrauch ein zweckmäßig gewähltes Beispiel für die Anwendung zahlentheoretischer Betrachtungen gegeben zu haben, welches den großen Vorzug hat, aus dem praktischen Leben gegriffen zu sein. Dabei

behandelt er ein Thema, welches wegen seiner scheinbaren Schwierigkeit auf das überall dafür vorhandene Interesse immer abschreckend zu wirken pflegt. Die mit der Berechnung des Osterfestes verbundenen anderen Fragen, betr. Wochentag für ein gegebenes Datum, Bestimmung der „Epakte", der „güldenen Zahl" sind folgerichtig aus den einfachen Betrachtungen mit entwickelt und dadurch in ihrer Bedeutung für das Kalenderwesen erläutert, wobei, wie der Verfasser besonders betont, das historische Moment in der Entwicklung unserer Zeitrechnung überall in den Hintergrund getreten ist. Zum Schluß gibt der Verfasser noch eine Tabelle für die Daten des Osterfestes während des Zeitraumes von 1580—2000, d. h. für die Zeit von der Gültigkeit der Gregorianischen Kalenderreform an. Inwieweit des Verfassers Annahme, die auch Gauß 1800 schon ausspricht, begründet sein dürfte, daß diese Kalenderform nicht mehr von allzulanger Dauer sein werde, mag dahin gestellt bleiben. Neuere Vorschläge in dieser Richtung scheinen wenig Aussicht auf Erfolg zu haben. Was die Form der Gaußschen Osterformel anlangt, so wäre dazu noch zu bemerken, daß mehrfach umfangreichere Ableitungen derselben gegeben worden sind, so Crelles Journal 22 und 138. Auch hat neuerdings Professor Hartmann eine recht zweckmäßige Vereinfachung derselben in A. N. 187, S. 129 bekannt gemacht. Ambronn.

O. Stolz und J. A. Gmeiner, Theoretische Arithmetik. II. Abteilung: Die Lehre von den reellen und von den komplexen Zahlen. Zweite Auflage, bearbeitet von J. A. Gmeiner. (Dritte Auflage der Abschnitte 5—8, 10, 11 des I. und 1, 2, 5 des II. Teiles der Vorlesungen über Allgemeine Arithmetik von O. Stolz.) gr. 8. VIII u. 369 S. Mit 23 Fig. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1915. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.—

Das bewährte Buch hat nach mehrfachem Umguß nun in gewissem Sinne eine endgültige Gestalt gewonnen. Ein Teil der Abschnitte der Stolzschen Vorlesungen über Allgemeine Arithmetik bilden seine erste Auflage; 1902 erschien es in vollständig neu bearbeiteter Gestalt unter dem jetzigen Titel in einem Bande und von der dritten Auflage erschien 1911 eine erste Abteilung, die in vier Abschnitten die Lehre von den rationalen Zahlen bringt, und 1915 die uns jetzt vorliegende zweite Abteilung mit den Abschnitten 5—13 über die reellen und komplexen Zahlen.

Der Gesamtinhalt hat sich gegenüber der zweiten Auflage wenig geändert; im einzelnen ist sehr viel verbessert, vereinfacht, vervollständigt. Am stärksten gewandelt hat sich der 7. Abschnitt über die Erklärung, Vergleichung und die Grundoperationen der reellen Zahlen, die ausschließlich nach der Cantor-Méraysehen Methode gegeben werden. Der Gesamtumfang des Werkes hat sich um etwa 100 Seiten vermehrt. Und hier ist es am Platze, dem Verfasser ein Halt zuzurufen: Die Erfahrungen der vergangenen Auflagen, vielfach geäußerte Wünsche und Ratschläge verleiten dazu, mehr und mehr aufzunehmen oder immer tiefer in das Detail einzugehen. So läuft das Buch ernste Gefahr, sich zu einem Handbuch auszuwachsen und dadurch viel an Brauchbarkeit und Einfluß (insbesondere auf die Studierenden) zu verlieren. Darum unterdrücke ich jedweden Wunsch, der sich auf diesen oder jenen noch fehlenden Gegenstand beziehen könnte und spreche dafür nur diesen aus: Wenn das Buch, wie wir zuversichtlich hoffen können, noch viele weitere Auflagen erlebt, so möge es nicht immer dicker werden, sondern möge immer einfacher und klarer die Hauptlinien der Entwicklung hervortreten lassen und von allem (aber auch allem!) nebensächlichen oder nicht unbedingt wesentlichen Beiwerk befreit erscheinen.

K. Knopp.

A. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik. In 6 Bänden. Erster Band: Einführung in die Mechanik. 5. Auflage. gr. 8°. XVI u. 431 S. m. 104 Figuren. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1917. M. 9.20, geb. M. 10.—.

Von dem vorgenannten ersten Bande der Föpplschen Vorlesungen wurde die dritte Auflage in dieser Zeitschrift **7**, 511, 1906, die vierte ebenda **12**, 784, 1911, ausführlich besprochen. Die fünfte unterscheidet sich von den vorhergehenden nur in unwesentlichen Einzelheiten, und es braucht zum Lobe dieses nicht bloß bei den Studierenden und nicht bloß bei den Ingenieuren so beliebten Buches, wofür seine rasche Auflagenfolge zeugt, nichts hinzugefügt zu werden.

R. Grammel.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Freiburg i. B. Dr. Walter Friedrich für Physik.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Tübingen Dr. Karl Bülow zum ord. Honorarprofessor für Chemie an derselben Hochschule.

Verliehen: Dem Privatdozenten der physiologischen Chemie an der Universität Marburg Dr. Martin Schenk und dem Leiter des physikalisch-meteorologischen Observatoriums in Davos Dr. C. Dorno der Titel Professor, dem Privatdozenten für physikalische Chemie an der Universität München (bisher an der Technischen Hochschule Karlsruhe) Dr. Kasimir Fajans der Titel Professor.

Gestorben: Der frühere Professor der Chemie an der Bergakademie Clausthal Dr. Friedrich Wilhelm Küster, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Georg Frobenius.

Angebote.

Für **Laboratorium** suchen wir einen

Physiker

mit Erfahrungen auf dem Gebiete des Elektrizitätsdurchganges durch Gase. Bewerbungsgesuche mit Lebenslauf und Angabe der Gehaltsansprüche sind zu richten an

Siemens & Halske A.-G. Wernerwerk, Abt. M. Siemensstadt bei Berlin.

Für die Schriftleitung verantwortlich Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.